

~~30-0196/001~~

INSTITUT FÜR BAUSTOFFE, MASSIVBAU UND BRANDSCHUTZ

TECHNISCHE UNIVERSITÄT BRAUNSCHWEIG

DIREKTOREN: PROF. DR.-ING. DR.-ING. E. h. K. KORDINA · PROF. DR.-ING. F. S. ROSTASY

30-0196/001

EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNG VON TRANSPORTVORGÄNGEN UND PORENSTRUKTUREN

IN BETON IM BEREICH DER VERDAMPFUNG DES PORENWASSERS (PHASENÜBERGANG)

Abschlußbericht
erstattet von

U.Diederichs
K.Hinrichsmeyer
U.Schneider

BIBLIOTHEK
Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz
der Technischen Universität Braunschweig
Beethovenstraße 52
D-3300 Braunschweig

- August 1984

Die Untersuchungen wurden im Auftrage des Bundesministeriums für
Raumordnung, Bauwesen und Städtebau durchgeführt
(Az.: B I 7 - 81 07 83 - 5)

Postsendungen:
Beethovenstraße 52, 3300 Braunschweig
Erfüllungsort und Gerichtsstand: Braunschweig

Fernsprecher: (05 31) 391 5431

Fernschreiber: 9 52 698 lbstb d
Telegrammadresse: MPA Braunschweig

Zur Vermeidung von Verzögerungen wird dringend gebeten, Zuschriften nur an das Institut zu richten, nicht aber an einzelne Mitarbeiter.

Summary

The present report deals with experimental investigations conducted in order to explain the transport phenomena that appear in concrete in the temperature region of liquid-gaseous phase transition and at high temperatures. In order to achieve that, the pore structure of a selected series of materials was determined, moreover the evaporation behaviour was examined with increasing temperatures.

For the tests, cement, mortar and concrete with Portland cement and blast furnace cement as a binder as well as two model substances were used, the latter had only one precisely limited class of pores.

In order to analyse the structure of pores, the mercury porosimetry and nitrogen sorption were mutually complementarily employed. The measurements showed for the model substances exactly limited pore size distributions with mean pore radii of 3 nm and 6 nm which are even stable at high temperatures. The cement pastes of Portland and blast furnace cement hardly differ at all; the pore size distributions have a mean pore radius of about 60 nm. A thermal exposure above 450°C leads to a coarsening of the structure because of the decomposition of hydrates and the pore volume increases. At a temperature of about 600°C, the mean pore radius increases as well.

Unlike the cement pastes, the specimens of mortar and concrete do not only show one single class of pores. There are rather two different systems of pores present with mean pore radii of about 60 nm and 1 µm, resp. They penetrate each other. The first system of pores (peak location at about 60 nm) could be assigned to the porosity of the bulk cement paste matrix. The second one (peak location at about 1 µm) represents cracks in the matrix and bond zone (interfacial zone between bulk cement paste and aggregates). There are differences between mortar and concrete in the extension of the second maximum because the formation of interfacial zones between the cement paste matrix and aggregates is influenced by the grain size of the aggregates. The mortars with blast furnace slag cement show in the region of finer pores a porosity which is a little bit higher compared to OPC-mortars. A thermal exposure has the consequence that the peak of the

cement paste matrix shows similar alterations like the neat cement paste. The maximum of the porosity of the interfacial zones increases steadily as for the volume and the mean pore radius. Due to thermal incompatibilities, cracks are growing in the mortar and concrete specimens with increasing temperature.

For the thermogravimetric measurements, a large scale thermobalance was used, which allows measurements with specimens up to a maximum weight of 250 g. Evaporation experiments up to a fixed temperature of $T = 950^{\circ}\text{C}$ were conducted, whereby two different heating rates were used. Also evaporation experiments at constant maximum temperatures of 95°C and 120°C were performed. The weight losses at 950°C were employed in order to normalize the weight loss curves.

In the model substances the water is totally liberated already at temperatures of about 100°C . Cement stone, mortar and concrete indicated three characteristic temperature regions (at about 100°C , 450°C 700°C). In these regions, water evaporates excessively. The final values of the weight loss curves of mortar and concrete are determined by their cement paste content as the weight losses correspond approximately to the cement paste content. Due to a high heating rate, higher temperature gradients were achieved in the specimens. However an influence on the evaporation process could not be proved.

The region of phase transition was examined separately by means of evaporation experiments at constant maximum temperatures of 95°C and 120°C , resp. By a comparison of the weight losses at 95°C and 120°C that were achieved after 600 min, the influence of the transgression of the boiling point due to capillary forces can be estimated. Thereby the model substance Si 60 - as the only material - showed a difference of the evaporation behaviour. At 95°C the evaporated water is at about 10% lower after 600 min than at 120°C . At the same time, cement paste, mortar and concrete lose about half of their water at temperatures of about 100°C . The residual water is chemically bound and is liberated due to the respective higher binding energies at higher temperatures when the hydrate phases are decomposed. Thereby an irreversible deterioration of the structure takes place. It is characterized by an increase of the volume of

III

pores and of the mean pore radius of the cement paste matrix.

The weight loss curves of the 950°C heat up - experiments were numerically differentiated and the locations of the maxima were determined. As for the cement pastes the location of the first maximum considerably depends on the shape of the specimen. Water evaporates easier in crushed material than in bulk cores as the flow paths to the surface are shorter. By evaporating mortar and concrete behave more advantageous than neat cement paste with the same shape and size of the specimens because the porosity of the interfacial zones - which has a much larger mean pore radius than the cement paste - facilitates the water vapor flow to the surface of the specimens.

A formula derived from the steam pressure diagram and the Kelvin equation were used to calculate the boiling temperature of water as a function of the pore radius for an external pressure of 1 bar. In pores with a radius smaller than 20 nm an increase of the boiling temperature appears. However the effect is quite small. Pores with a radius of 1 nm only have an increase of the boiling temperature of 18 K. According to that, a slight delay of the evaporation at 95°C was observed. It happened with the model substance with the small mean pore radius of 3 nm (Si 60). An influence of the evaporation process by capillary forces in small pores could not be determined as for cement paste, mortar and concrete.

Zusammenfassung

Es wurden experimentelle Untersuchungen zur Klärung der im Beton im Bereich des Phasenübergangs (flüssig-gasförmig) und bei hohen Temperaturen ablaufenden Transportphänomene durchgeführt. Dazu wurde an einer ausgewählten Serie von Proben die Porenstruktur bestimmt sowie das Ausdampfverhalten bei Temperaturerhöhung untersucht.

Als Probermaterial fanden zwei Modellsubstanzen mit nur einer scharf begrenzten Porenklasse, sowie Zementpasten, Mörtel und Beton mit Portland- und Hochofenzement als Bindemittel Verwendung.

Zur Porenstrukturanalyse wurden einander ergänzend die Quecksilberporosimetrie und das Stickstoffsorptionsverfahren eingesetzt. Die Messungen ergaben bei den Modellsubstanzen scharf begrenzte Porenradienverteilungen mit häufigsten Porenradien bei 3 nm bzw. 6 nm, die auch noch bei höheren Temperaturen stabil bleiben. Die Zementsteine aus Portland- und Hochofenzement unterscheiden sich untereinander nur wenig; die Porenradienverteilungen haben einen häufigsten Radius von ca. 60 nm. Bei Temperaturbeanspruchung über 450°C setzt eine Strukturvergrößerung durch die Zersetzung von Hydraten ein. Das Porenvolumen nimmt zu; ab ca. 600°C vergrößert sich auch der häufigste Radius.

Die Mörtel- und Betonproben zeigen im Gegensatz zu den Zementsteinen nicht nur ein Porensystem. Es liegen vielmehr zwei verschiedene, einander durchdringende Porensysteme mit häufigsten Radien bei ca. 60 nm und 1 µm vor. Das erste Porensystem (Peaklage bei ca. 60 nm) konnte der Porosität der Zementsteinmatrix zugeordnet werden; das zweite (Peaklage bei ca. 1µm) wird durch Haft-, Matrix- und Verbundrisse verursacht. Unterschiede zwischen Mörtel und Beton liegen im Bereich des zweiten Maximums, weil die Ausbildung von Kontaktzonen zwischen Zuschlag- und Zementsteinmatrix durch die Korngröße der Zuschläge beeinflusst wird. Beim Mörtel mit Hochofenzement als Bindemittel konnte im feinen Porenbereich eine etwas höhere Porosität festgestellt werden. Nach Temperaturbelastungen verändert sich der Peak der Zementsteinmatrix in ähnlicher Weise wie beim reinen Zementstein; das Maximum der Kontaktzonenporosität vergrößert sich in Volumen und häufigstem Radius stetig. Durch thermische Inkompatibilitäten und das austretende Wasser entstehen mit zunehmender Temperatur Risse in den Mörtel- und

Betonproben.

Für die thermogravimetrischen Messungen wurde eine als Sonderanfertigung gebaute Großthermowaage eingesetzt, mit der Proben bis zu einem Maximalgewicht von 250 g ausgemessen werden können. Es wurden Ausdampfversuche bis zu einer Temperatur von $T = 950^{\circ}\text{C}$ bei zwei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten durchgeführt, sowie Ausdampfversuche bei konstanten Endtemperaturen von 95°C und 120°C . Die Gewichtsverluste bei 950°C wurden zur Normierung der anderen Meßwerte verwendet.

Die Modellsubstanzen verlieren ihr gesamtes Wasser bereits bei Temperaturen von ca. 100°C . Zementstein, Mörtel und Beton zeigen im wesentlichen drei Temperaturbereiche (ca. 100°C , 450°C , 700°C), in denen vermehrt Wasser ausgedampft wird. Die Endwerte der Gewichtsverluste von Mörtel und Beton werden durch deren Zementgehalt bestimmt. Dies zeigt sich darin, daß die Gewichtsverluste in etwa übereinstimmen, wenn sie auf den jeweiligen Zementgehalt normiert werden. Durch hohe Aufheizgeschwindigkeiten wurden in den Proben zwar höhere Temperaturgradienten erzeugt, der Ausdampfvorgang wird dadurch jedoch nicht meßbar beeinflusst.

Der Bereich des Phasenübergangs wurde durch Ausdampfversuche bei konstanten Endtemperaturen von 95°C und 120°C gesondert untersucht. Durch Vergleich der nach 600 min erreichten bezogenen Gewichtsverluste bei 95°C und 120°C läßt sich der Einfluß der Siedepunktsüberschreitung abschätzen. Die Modellsubstanz Si 60 zeigt dabei als einziges Probenmaterial diesen Einfluß auf das Ausdampfverhalten. Bei 95°C ist die ausgedampfte Menge nach 600 min noch etwa 10% niedriger als bei 120°C . Zementstein, Mörtel und Beton verlieren bei Temperaturen um 100°C etwa die Hälfte ihres Wassers. Die andere Hälfte ist chemisch gebunden und wird entsprechend der jeweiligen Bindungsenergie erst bei höheren Temperaturen durch Zersetzen der Hydratphasen frei. Dabei vollzieht sich eine irreversible Strukturzerstörung, die durch eine Zunahme des Porenvolumens und des häufigsten Porenradius der Zementsteinmatrix gekennzeichnet ist.

Die Gewichtsverlustkurven bei Aufheizung auf 950°C wurden differenziert und die Lagen der Maxima bestimmt. Bei den Zementsteinen ist die Lage des ersten Maximums stark von der Probekörperform abhängig. Aus gebrochenem Material verdampft das Wasser leichter als aus kompakten Bohrkernen, da

die Transportwege zur Oberfläche kürzer sind. Mörtel und Beton verhalten sich beim Ausdampfen deutlich günstiger als reiner Zementstein mit gleichen Probekörperabmessungen, weil die Porosität der Kontaktzone, die einen erheblich größeren häufigsten Radius besitzt als der Zementstein, den Transport der Wasserdampfmoleküle zur Probenoberfläche erleichtert.

Aus der Dampfdruckkurve von Wasser und der Kelvingleichung wurde eine Formel abgeleitet, mit der die Siedetemperatur von Wasser in Abhängigkeit vom Porenradius für einen vorgegebenen Außendruck von 1 bar berechnet wurde. In Poren mit einem Radius kleiner als 20 nm tritt erst eine merkliche Siedetemperaturerhöhung auf. Der Effekt ist jedoch sehr gering; bei Poren mit einem Radius von 1 nm ist nur eine Temperaturerhöhung von $\Delta T_s = 18 \text{ K}$ zu erwarten. Entsprechend wurde eine leichte Verzögerung des Ausdampfvorgangs bei 95°C nur an der Modellsubstanz mit dem kleinen häufigsten Radius von 3 nm (Si 60) beobachtet. Eine Beeinflussung des Ausdampfvorgangs durch Kapillarkräfte in engen Poren konnte für Zementstein, Mörtel und Beton nicht festgestellt werden.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung
 - 1.1 Allgemeines und Stand der Erkenntnisse
 - 1.2 Ziel des Forschungsvorhabens und Arbeitsplan
2. Ermittlung der Porenstrukturen
 - 2.1 Experimentelles
 - 2.1.1 Quecksilberporosimetrie
 - 2.1.2 Stickstoffsorption
 - 2.1.3 Probenvorbereitung
 - 2.2 Porenverteilung von Materialien mit nur e i n e r Porenklasse
 - 2.3 Porenverteilung von Zementstein
 - 2.4 Porenverteilung von Mörteln
 - 2.5 Porenverteilung von Beton
3. Ausdampfversuche
 - 3.1 Experimentelles
 - 3.1.1 Aufbau und Funktion der Thermowaage
 - 3.1.2 Versuchsprogramm, Probenvorbereitung
 - 3.2 Ausdampfversuche bis $T = 950^{\circ}\text{C}$
 - 3.3 Ausdampfversuche bei $T = 95^{\circ}\text{C}$ und $T = 120^{\circ}\text{C}$
 - 3.4 Differentieller Gewichtsverlust bei Aufheizung bis $T = 950^{\circ}\text{C}$
4. Deutung der experimentellen Ergebnisse im Hinblick auf die Anwendung der Kelvin-Gleichung im porösen Baustoff Beton im Bereich des Phasenübergangs und bei sehr hohen Temperaturen
 - 4.1 Kelvingleichung und Dampfdruckkurve für Wasser
 - 4.2 Diskussion des Ausdampfverhaltens der Materialien mit nur e i n e r Porenklasse unter Berücksichtigung der Kelvingleichung
 - 4.3 Diskussion des Ausdampfverhaltens von Zementstein, Mörtel und Beton mit verschiedenen Bindemitteln unter Berücksichtigung der Kelvin-gleichung
5. Zusammenfassung
6. Schrifttum

1. Einleitung

1.1 Allgemeines und Stand der Erkenntnisse

Praktisch alle Betoneigenschaften werden durch den Gehalt an flüssigen und gasförmigen Phasen im Porensystem des Betons beeinflusst. Hierbei ist neben dem Zuschlag das hydratisierte Bindemittel, der sogenannte Zementstein, ausschlaggebend /1-8/.

Als Zementstein bezeichnet man das poröse, heterogene System aus Hydrationsprodukten, Wasser, Luft und unhydratisierten Zementkörnern. Dem Zementstein kommt insofern eine besondere Bedeutung zu, als er einerseits betragsmäßig den größten Anteil zum gesamten Porenraum und zur gesamten inneren Oberfläche des Beton liefert, und zum anderen über seine offenen Poren in steter Wechselwirkung mit der Umgebung steht, so daß er stationäre Feuchtezustände nur selten erreicht und auch stärkere strukturelle Veränderungen bei Feuchtebewegungen erfährt.

Es hat sich eingebürgert, entsprechend den Bindungsarten und somit den möglichen Wechselwirkungen mit der Umgebung, die Betonfeuchte zu unterscheiden in verdampfbare Wasser und gebundenes Wasser /9, 10/. Die Menge des verdampfbares Wassers kann in einfacher Weise durch Wägung vor und nach dem Trocknen bei 105°C bestimmt werden. Das gebundene Wasser, welches physisorbiert, chemisorbiert oder chemisch gebunden ist, läßt sich dagegen erst bei noch höheren Temperaturen austreiben. Die zugehörigen Entwässerungsvorgänge verlaufen meist irreversibel und sind oft mit einer nachhaltigen Schädigung der Zement- oder Betonstruktur verbunden /11, 12/. Das verdampfbare Wasser im Beton kann in Form von Wasser, Wasserdampf und Sorbat vorliegen. In der Praxis existieren im allgemeinen alle drei Phasen nebeneinander.

Der Gehalt an verdampfbarem und an gebundenem Wasser sowie der Feuchtigkeitstransport selbst, wird im wesentlichen von der Porenstruktur des Zementsteins bestimmt. Diese hängt wiederum hauptsächlich von den Herstellungsbedingungen und vom Mischungsaufbau ab (WZ-Wert, Zement, Saugfähigkeit und Oberflächenbeschaffenheit der Zuschläge, Verdichtung, Hydrationsverlauf etc. /13/).

Nach Untersuchungen von Powers /12/, Brownyard und Powers /9/ und anderen /14, 15/ unterscheidet man zwischen Kapillarporen mit Porendurchmessern von 10 nm bis 1 μ m und Gelporen, deren Durchmesser zwischen einigen Moleküldurchmessern und 10 nm liegen. Als mittlerer Gelporendurchmesser wird in der Literatur 2 nm angegeben. Das Zementgel, das die Form von Fasern, eingerollten oder tafelförmigen Folien oder Röhren aufweist, besitzt eine spezifische Oberfläche in der Größenordnung von 200 m²/g.

Zur Bestimmung von Meßgrößen, welche die Struktur des Porensystems charakterisieren, wurden verschiedene Methoden entwickelt. Für Messungen an Porensystemen mit Porenradien über 4 nm ist die Quecksilberdruckporosimetrie eine häufig angewandte Methode. Für Bestimmungen und Untersuchungen von feineren Poren sind Methoden, die auf der Gasadsorption basieren, die zweckmäßigsten (s. u.a. /16/).

Der Feuchtetransport in porösen Baustoffen - insbesondere jedoch in Betonen - wurde vielfach untersucht. Zusammenfassende Darstellungen über den derzeitigen internationalen Stand der Erkenntnisse geben unter anderem die Arbeiten von Eibl et al. /1/ sowie Kießl und Gertis /17/. In diesen Arbeiten wurde der Feuchtetransport in Betonen allerdings überwiegend bei Temperaturen untersucht, die deutlich unter 100°C lagen. Dies ergab eine umfassende Literaturstudie, die auch Recherchen des "Informationszentrums Raum und Bau" einbezog /1-75/.

Im Bereich des Phasenübergangs, also bei 100°C und einem Gesamtdruck von 1 bar und darüber hinaus, wurden bisher nur in geringem Umfang Untersuchungen durchgeführt und veröffentlicht. Die mitgeteilten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Der Feuchte- bzw. Dampftransport im Beton ist, je nach Temperaturanstieg und -höhe, im allgemeinen mit mehreren Transporteffekten simultan verknüpft.
- Bei Erwärmung von Beton über 100°C setzt ein rasches Ausdampfen des Betonwassers in Richtung "heiße" Seite ein. Hier ist der Dampfdruck als wesentliches treibendes Potential anzusehen.
- In der Ausdampffront herrscht vermutlich der Sättigungsdampfdruck. Bisherige Messungen im Beton ergaben Dampfdrücke bis zu 8 bar. Bei sponta-

ner Aufheizung der Oberfläche können sich wahrscheinlich kurzfristig wesentlich höhere Dampfdrücke als die gemessenen ausbilden (Betonabplatzungen unter Brandeinwirkung).

- Ein wesentlicher Dampftransport in Richtung "kalte" Seite ist nur dann zu erwarten, wenn die Bauteile nicht sehr dick sind oder Risse, Hohlstellen oder Lunker zusätzliche Bewegungsräume schaffen.
- Die Größe der von den verschiedenen Autoren angegebenen Transportparameter variiert sehr stark. Sie unterscheiden sich sogar oftmals um Größenordnungen. Häufig sind in einem Parameter mehrere Effekte subsummiert.
- Einige der experimentell ermittelten Effekte lassen sich in theoretischen Modellen nur sehr schlecht annähern (z.B. die Ausbildung einer Trockenfront endlicher Dicke im Beton).

Die Analyse der theoretischen Arbeiten über den Feuchtigkeitstransport bei Temperaturen oberhalb 100°C hat ergeben, daß Ansätze zur Beschreibung der Ausdampfvorgänge und entsprechende Lösungsmethoden in größerer Anzahl vorhanden sind. Die in den Programmen verwendeten Transportparameter wurden jedoch wegen fehlender experimenteller Daten stets willkürlich angenommen. Darüber hinaus sind die tatsächlich während der Erhitzung über 100°C ablaufenden Entwässerungsreaktionen und Transportvorgänge entweder unzulässig vereinfacht oder schlichtweg falsch berücksichtigt worden.

Es hat sich bislang immer gezeigt, daß mit den verschiedenen Ansätzen bzw. mit den einzelnen Programmen sehr unterschiedliche Rechenergebnisse erzielt werden. Die Ergebnisse hängen zum Teil sehr empfindlich von bestimmten, häufig physikalisch nicht klar definierten Parametern ab. Sie lassen sich somit in weiten Grenzen variieren und an bestimmte Experimente im Nachhinein anpassen.

Eine systematische Analyse der Eingangsdaten, insbesondere der Transportparameter und der Kinetik der Entwässerungsreaktionen anhand experimenteller Daten ist deshalb unerläßlich. Andernfalls wird es auch zukünftig nicht möglich sein, die Wasserdampfreisetzung im Temperaturbereich oberhalb 100°C zuverlässig in Abhängigkeit der einwirkenden Temperaturen und

und der Zeit - sowohl hinsichtlich der Freisetzungsraten als auch des insgesamt freigesetzten Volumens - im voraus abschätzen zu können.

Andererseits ist gerade die Möglichkeit einer quantitativen Aussage innerer Feuchteumlagerungen und Ausdampfvorgänge über freie Oberflächen unter den besonderen Bedingungen bei höheren Temperaturen von hoher praktischer Bedeutung; insbesondere gilt dies:

- für sicherheitstechnische Auslegungen hinsichtlich der Brandeinwirkung auf tragende und raumabschließende Bauteile (Schwindspannungen, Abplatzungen durch hohe innere Drücke etc.)
- für Veränderungen von Feuchteprofilen in dickwandigen Bauteilen (Beton-schalen unter Betriebs- und Störfallbedingungen),
- für das hygrische Verhalten von Schutzraumdecken bei starken thermischen Belastungen im Katastrophenfall und den damit verbunden Belastungen des Innenklimas.

Die Strukturparameter Porosität und Porenradienverteilung, aus denen sich einerseits die Transportkoeffizienten ableiten lassen, die andererseits aber auch maßgeblich die Entwässerungsvorgänge beeinflussen, sind nach der Auswertung der vorhandenen Literatur intensiv untersucht worden, soweit es sich um thermisch niedrig beanspruchten Zementstein und Mörtel handelt (Temperaturen bis 105°C). Arbeiten über Betone liegen dagegen in wesentlich geringerem Umfang vor.

Für den Temperaturbereich oberhalb 100°C liegen, abgesehen von wenigen eigenen Arbeiten, keine Daten über Zementstein und Mörtel vor. Untersuchungen über Veränderungen der Porenradienverteilungen von Beton infolge einer thermischen Belastung wurden bisher noch nicht publiziert.

1.2 Ziel des Forschungsvorhabens und Arbeitsplan

Ziel dieses Vorhabens ist eine experimentelle Untersuchung und Klärung der in Beton im Bereich des Phasenübergangs des Wassers (flüssig \longleftrightarrow gasförmig) ablaufenden Transportphänomene. Dazu gehört insbesondere die Untersuchung

der Feuchtetransportvorgänge beim Einsetzen der Verdampfung, also bei Temperaturen des Betons $> 100^{\circ}\text{C}$. In diesem Zusammenhang muß generell der Frage des Ausdampfverhaltens in Porensystemen im erhitzten Zustand nachgegangen werden. Zur Gewinnung entsprechender Porositätsdaten ist die Durchführung experimenteller Grundsatzuntersuchungen erforderlich. Darüber hinaus muß experimentell geklärt werden, inwieweit die klassischen Dampfdruckbeziehungen im Bereich enger Porenräume Gültigkeit besitzen, und in welchen Porenklassen der Phasenübergang unter Zugrundelegung anderer Beziehungen (Kelvin-Gleichung) zu beschreiben ist.

Die Untersuchungen beginnen mit einigen Grundsatzuntersuchungen über den Ausdampfvorgang in porösen Strukturen mit Hilfe der Thermogravimetrie. Solche Untersuchungen sind erforderlich, weil die im Beton vorliegenden flüssigen Phasen unterschiedliche Bindungsenergien besitzen. Außerdem muß geklärt werden, welche Mechanismen die Ausdampfvorgänge maßgeblich bestimmen und welche Stoffparameter (Porenklassen) im einzelnen zu unterscheiden sind. Dazu sind Untersuchungen in folgenden Einzelschritten notwendig:

- Beschaffung von Materialien mit definierter Porengrößenverteilung (eine Porenklasse).
- Bestimmung der Porenklassen im Quecksilberdruckporosimeter bzw. durch N_2 -Sorption.
- Bestimmung der Porenverteilung von Zementstein, Mörtel und Beton mit dem Quecksilberdruckporosimeter bzw. durch N_2 -Sorptionsmessungen.
- Vorbereitung der Proben für die Ausdampfversuche.
- Durchführung von Ausdampfversuchen an Proben mit e i n e r Porenklasse.
- Durchführung von Ausdampfversuchen an kleinen Mörtel- und Betonproben.
- Deutung der experimentellen Ergebnisse im Hinblick auf Anwendung der Kelvin-Gleichung im porösen Baustoff Beton im Bereich des Phasenübergangs und bei sehr hohen Temperaturen.

2. Ermittlung der Porenstrukturen

2.1 Experimentelles

2.1.1 Quecksilberporosimetrie

Das Prinzip der Quecksilberporosimetrie basiert auf dem Phänomen, daß Quecksilber die Oberflächen der meisten Festkörper nicht benetzt. Es dringt demnach nur dann in Öffnungen ein, wenn ein äußerer Druck aufgebracht wird. Zur Durchführung eines Porosimetrieversuchs wird ein entsprechender Probekörper in ein Gefäß eingebaut, das evakuiert und mit Quecksilber gefüllt wird. Der Füllstand des Quecksilbers kann in einem Kapillarrohr mit geeichtem Durchmesser beobachtet werden. Wird ein äußerer Druck auf den Quecksilberspiegel aufgebracht, so dringt Quecksilber in die Poren und Risse des Probekörpers ein; die eingedrungene Menge kann aus dem veränderten Füllstand im Kapillarrohr bestimmt werden. Durch Registration von Druckwert und intrudiertem Quecksilbervolumen erhält man die Porosimetriekurve.

Durch die Laplace-Gleichung

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{Q_1} + \frac{1}{Q_2} \right) \quad (2.1)$$

p = Kapillardruck in bar

σ = Oberflächenspannung des Hg in dyn/cm

Q_1, Q_2 = Krümmungsradien in Å

ist der Kapillardruck über einer gekrümmten Oberfläche gegeben /76/. Die Radien Q_1, Q_2 können unter Verwendung des Kontaktwinkels, den das Quecksilber mit dem Probermaterial bildet, als Funktionen der Raumgeometrie geschrieben werden. Mit einer Annahme für die Poren- bzw. Rißgeometrie können für die Oberflächenkrümmung in Gleichung 2.1 geometrische Größen (Radius etc.) der Poren eingesetzt werden. Poren und Risse können zunächst sehr allgemein durch das Modell eines elliptischen Zylinders angenähert werden. Unter Zugrundelegung des vereinfachenden kreiszylindrischen Porenmodells erhält man die Beziehung:

$$\Delta p = 2\sigma \frac{1}{R} \cos \vartheta \quad (2.2)$$

R = Porenradius in Å

ϑ = Kontaktwinkel in Grad

An thermisch geschädigten Betonen und Mörteln wurden REM-Untersuchungen durchgeführt /77/. Sie zeigten, daß die thermische Beanspruchung i.a. zu Rissen (etwa 1 µm) im Kontaktzonenbereich zwischen Zuschlag und Zementsteinmatrix führt. Ein Riß kann durch das Modell eines Zylinders mit länglichem, elliptischem Querschnitt angenähert werden /77/; man erhält dann:

$$\Delta p = 2\sigma \frac{1}{D} \cos \vartheta \quad (2.3)$$

D = Rißweite in Å

Die Ergebnisse der Porosimetriemessungen wurden im Bereich des Kapillarporensystems der Zementsteinmatrix als Porenradien interpretiert (2.2); im Kontaktzonenbereich erscheint es günstiger, die Ergebnisse als Rißweiten anzusehen (2.3).

Für den Kontaktwinkel, den das Quecksilber mit thermisch unbeanspruchtem Zementstein bildet, findet man, abhängig von Vorbehandlungen und Trocknungsmethoden, in der Literatur /78-82/ Werte zwischen 117° und 142°; für viele Nichtmetalloxide liegt er bei 140°.

Für die vorliegenden Auswertungen wurde daher ein Kontaktwinkel von 141,3° gewählt, der dem Wert vieler Nichtmetalloxide nahekommt. Damit erhält man den einfachen Ausdruck:

$$p [\text{bar}] = D [\text{nm}] = \frac{7.5 \cdot 10^3}{p [\text{bar}]} \quad (2.4)$$

Die Kompressibilität des Quecksilbers bzw. die Gerätekonstante wurde in Vorversuchen ohne Probekörper ermittelt und bei der Auswertung berücksichtigt.

Die Messung ergibt neben dem Gesamtporenvolumen des Bereichs 4 nm - 7,5 µm eine integrale Porenradienverteilung, bei der die Porenvolumina über die Porenradien aufgetragen werden. Zur Darstellung der Porenradienverteilung muß die differenzielle Verteilung berechnet werden. Dazu wird die integrale Verteilung durch sich einander überlappende logarithmische Ausgleichsfunktionen approximiert, wobei jedes Intervall der Ausgleichsfunktion exakt logarithmisch differenziert einen Punkt der gesuchten Verteilung ergibt.

Bei Darstellung der differentiellen Porenradienverteilung in der Form $dV/d\log R$ über $\log R$ entsprechen gleiche Flächen unter den Verteilungskurven gleichen Porenvolumina, wodurch die Beurteilung der Ergebnisse wesentlich erleichtert wird.

2.1.2 Stickstoffsorption

Zur Bestimmung spezifischer Oberflächen und Porenvolumina im Porenradiusbereich von 2 bis 30 nm ist die Aufnahme von Isothermen der physikalischen Gasadsorption und -desorption notwendig. Als Adsorptive können die verschiedensten Gase verwendet werden; bei der Untersuchung erhärteter Portlandzementpasten oder Kalziumsilikathydrate wurde bislang vorwiegend Wasserdampf oder Stickstoff verwendet. Beide Adsorptive liefern für Beton bzw. für Zementstein jedoch unterschiedliche Oberflächenwerte. In der vorliegenden Untersuchung mußte Wasserdampf als Adsorptiv von vornherein ausgeklammert werden, weil die Messungen an ausgeheizten Betonproben durchgeführt werden sollten. Wasserdampf würde in diesem Fall zu Rehydratationsreaktionen und damit zu nachträglichen Veränderungen der Struktur führen, die in diesem Zusammenhang unerwünscht sind. Als Adsorptiv wurde daher Stickstoff verwendet. Die adsorbierte Menge wurde volumetrisch bestimmt.

Adsorption ist ein Phänomen, bei dem Moleküle an der Oberfläche von Festkörpern angelagert werden. Die Adsorption kann physikalischer oder chemischer Natur sein, üblicherweise treten beide Phänomene gleichzeitig, aber mit unterschiedlicher Intensität auf. Physikalische Adsorption wird durch die Oberflächenatome von Festkörpern, die in der Regel freie Valenzen besitzen, verursacht, in dem über van der Waals-Kräfte flüssige oder gasförmige Moleküle gebunden werden. Bei Festkörpern mit unregelmäßiger Oberflä-

che und großem Porensystem tritt dieses Phänomen besonders deutlich auf. Bei Adsorption stellt sich immer ein Gleichgewichtszustand ein. Die adsorbierte Gasmenge ist dann eine Funktion der Temperatur, des Druckes und der Eigenschaften von Adsorbens und Adsorptiv. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck erhält man deshalb eine Beziehung zwischen Adsorbens- und Adsorptiveigenschaften.

$V_{\text{Ads.}}$ ist das Gasvolumen, das in Abhängigkeit vom Druck p und der Temperatur T adsorbiert wird:

$$V_{\text{Ads.}} = f(p, T) \quad (2.5)$$

Wird die Temperatur konstant gehalten, so gilt:

$$V_{\text{Ads.}} = f(p) ; T = \text{const.} \quad (2.6)$$

Die adsorbierte Gasmenge steigt mit wachsendem Druck und fällt mit sinkendem Druck. Durch Aufnahme einer physikalischen Gasadsorptions- bzw. Desorptionsisothermen können unter Verwendung bekannter Theorien Festkörpereigenschaften wie spez. Oberfläche und Porenvolumen aus dem Verlauf dieser Funktion bestimmt werden.

Nach der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller /83/ läßt sich aus dem unteren Drittel der Sorptionsisothermen ($0,1 \leq p/p_0 \leq 0,3$) die sogenannte BET-Oberfläche berechnen, die unter gewissen Voraussetzungen mit der spezifischen Oberfläche übereinstimmt. In dieser Theorie wird das untere Drittel der Isotherme durch eine lineare Funktion beschrieben, die BET-Gerade:

$$\frac{p}{(p-p_0)V_{\text{Ads.}}} = m \frac{p}{p_0} + b \quad (2.7)$$

m = Steigung

$V_{\text{Ads.}}$ = adsorbiertes Sorbatvolumen in cm^3

b = Achsenabschnitt

p = Druck in Torr

p_0 = Sättigungsdampfdruck des Meßgases in Torr

p_0 = Sättigungsdampfdruck des Meßgases in Torr

Aus den Konstanten m und b läßt sich die spez. Oberfläche der Poren berechnen:

$$\Theta = V_M \frac{N_L \cdot A}{g} \quad (2.8)$$

$$V_M = \frac{1}{m + b} \quad (2.9)$$

V_M = Volumen der adsorbierten, monomolekularen Schicht in cm^3

N_L = Loschmidt'sche Zahl

A = Fläche, die ein N_2 -Molekül bedeckt in m^2

Θ = Oberfläche in m^2

g = Gewicht der Probe in g

Bei den durchgeführten Messungen wird das untere Drittel der bei flüssiger N_2 -Temperatur aufgenommenen Isothermen mit mehr als 15 Meßpunkten belegt, durch die eine Ausgleichsgerade gelegt wird. Aus Steigung m und Achsenabschnitt b bestimmt sich V_M , woraus die spez. Oberfläche berechnet wird.

Das Porenvolumen wurde unter Zugrundelegung der Kelvin-Gleichung /84/ ermittelt. Sie lautet unter Annahme zylindrischer Porenform:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2 \cdot V_{\text{Ads}} \cdot \gamma}{r_K \cdot RT} \cos \varphi \quad (2.10)$$

mit der Halsey-Funktion /85/:

$$t_K = \frac{5,896}{\sqrt[3]{\ln \frac{p}{p_0}}} \quad (2.11)$$

$$r = r_K + t_K \quad (2.12)$$

$V_{\text{Ads.}}$ = adsorbiertes Gasvolumen beim Druck p in cm^3

p = Gleichgewichtsdruck in Torr

p_o = Sättigungsdampfdruck in Torr
 γ = Oberflächenspannung des Adsorpts
 φ = Kontaktwinkel
 r_K = unkorrigierter Kapillarradius in A
 R = universelle Gaskonstante
 T = Temperatur in Kelvin
 t_K = Korrekturwert in A
 r = Porenradius in A

Bei den durchgeführten Messungen wurde das integrale Porenvolumen, falls nicht an Ort und Stelle anders angegeben, aus dem Desorptionszweig der Isothermen im Bereich ($0,4 \leq p/p_o \leq 0,99$) bestimmt. Aus der integralen Porenvolumenkurve wurde die Porenradienverteilung auf die gleiche Weise ermittelt wie bei der Quecksilberporosimetrie (s.2.1.1).

2.1.3 Probenvorbereitung

Für die Untersuchungen wurde eine Auswahl von Probenmaterialien zusammengestellt, an denen sowohl Porenstrukturmessungen als auch Ausdampfversuche vorgenommen wurden. Als Ausgangsstoffe sollten zwei Materialien mit jeweils einer Porenklasse verwendet werden. Nach Voruntersuchungen an einer Reihe von Materialien wurden dafür zwei synthetisch hergestellte Materialien ausgewählt - Licrosorb Si 100 und Licrosorb Si 60 der Fa. Merck. Weiter wurden Proben aus reinem Portlandzementstein, portlandzementgebundenem Mörtel und portlandzementgebundenem Beton untersucht sowie ergänzend, um den Einfluß des Bindemittels zu studieren, Proben aus reinem Hochofenzementstein und hochofenzementgebundenem Mörtel. Alle Proben sind mit Bezeichnungen, Größen und Mischungsaufbau in den Tabellen 2.1 und 2.2 zusammengestellt.

Für die N_2 -Sorptionmessungen wurde gebrochenes Material (Korngröße 3 bis 5 mm) verwendet. Die Proben wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min bis zu den gewünschten Maximaltemperaturen aufgeheizt, ca. 1 h auf der jeweiligen Temperatur gehalten und wieder abgekühlt. Dann folgte eine mindestens 6 Tage andauernde Lagerung unter Vakuum (ca. 10^{-2} bar) in einem Exsikkator.

Tabelle 2.1: Untersuchte Materialien

Probenbez.	Probenmaterial	Probenform
Si 60	Licrosorb, synth. Material	Pulver, Korngr. 10 µm
Si 100	" "	" "
Z2 (gebr.)	Portlandzementstein	Bruchstücke 3-5 mm
Z2	"	Bohrkerne 10 mm, 40 mm lang
M	portlandzementgeb. Mörtel	"
NB 3	" Beton	"
ZH 1 (gebr.)	Hochofenzementstein	Bruchstücke 3-5 mm
ZH 1	"	Bohrkerne 10mm, 40 mm lang
MH	hochofenzementgeb. Mörtel	"

Tabelle 2.2: Mischungsaufbau und technologische Daten der untersuchten Zementstein-, Mörtel- und Betonproben

Probenbez.	Zementart: Zementgeh.	W/Z	Sand*)0-4 [kg/m ³]	Kies*)2-16 [kg/m ³]	Rohdichte 28d [kg/dm ³]	Festigkeit 28d [N/mm ²]
Z2(gebr.)	PZ 35 F	0,3			2,16	83
Z2	"	"			"	"
M	PZ 35 F: 482 kg/m ³	0,5	1447		2,17	46,8
NB3	PZ 35 F: 350 kg/m ³	0,5	566	1321	2,38	55,3
ZH1 (geb.)	HOZ 35 L	0,3			2,13	83
ZH1	"	"			"	"
MH	HOZ 35 L: 491 kg/m ³	0,5	1473		2,22	44,3

*) Beton: 0-2 mm; Kies überwiegend quarzhaltig aus dem norddeutschen Raum.

Für Ausheiztemperaturen über 100°C konnte die Vakuumlagerung auf einen Tag begrenzt werden. Nach der Entnahme der Proben aus dem Exsikkator und dem Einbau in das für die Sorptionsmessungen verwendete Probengefäß wurden die Proben nochmals bis auf einen Enddruck von ca. 10^{-2} bar evakuiert. Dadurch war gewährleistet, daß das Kapillarwasser aus den Poren vollständig entfernt worden war, bevor mit der Sorptionsmessung begonnen wurde.

Für die Quecksilberporosimetriemessungen wurden Bohrkern mit einem Durchmesser von 8 mm und einer Länge von 40 mm verwendet. Sie wurden in einem Röhrenofen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min auf die entsprechende Temperatur erhitzt und 2 Stunden auf der jeweiligen Höchsttemperatur gehalten. Nach der Abkühlung wurden die Bohrkern im Probengefäß noch einmal für ca. 2 Stunden auf ca. 10^{-2} bar evakuiert.

2.2 Porenverteilung von Materialien mit nur einer Porenklasse

Die Porenstruktur der beiden Modellsubstanzen Licrosorb Si 60 und Licrosorb Si 100 wurde mittels Stickstoffadsorption bestimmt. Die Proben wurden vor Beginn der Sorptionsmessung bei 105°C getrocknet und anschließend auf 10^{-2} bar evakuiert.

Die Ergebnisse sind auf den Bildern 2.1 – 2.4 dargestellt. Die Bilder 2.1 und 2.2 zeigen die Sorptionsisothermen der N_2 -Sorptionsmessungen an Si 60 und Si 100. Aus der Form der Hysterese können Rückschlüsse auf die Porenform gezogen werden /86/. Demnach besitzen beide Substanzen eine annähernd zylindrische Porenform.

Die differenzierten Kurven, berechnet aus dem Desorptionsast der Isothermen, sind auf den Bildern 2.3. und 2.4. dargestellt. Licrosorb Si 60 zeigt im wesentlichen nur eine Porenklasse mit einem häufigsten Radius bei ca. 3 nm. Licrosorb Si 100 weist ebenfalls nur ein einziges scharf begrenztes Porenmaximum auf, dessen häufigster Radius bei ca. 5 nm liegt. Die Porenstrukturen der beiden Modellsubstanzen bleiben auch nach erhöhten Ausheiztemperaturen stabil, so daß die dargestellten Porenradienverteilungen auch für höhere Temperaturen charakteristisch sind.

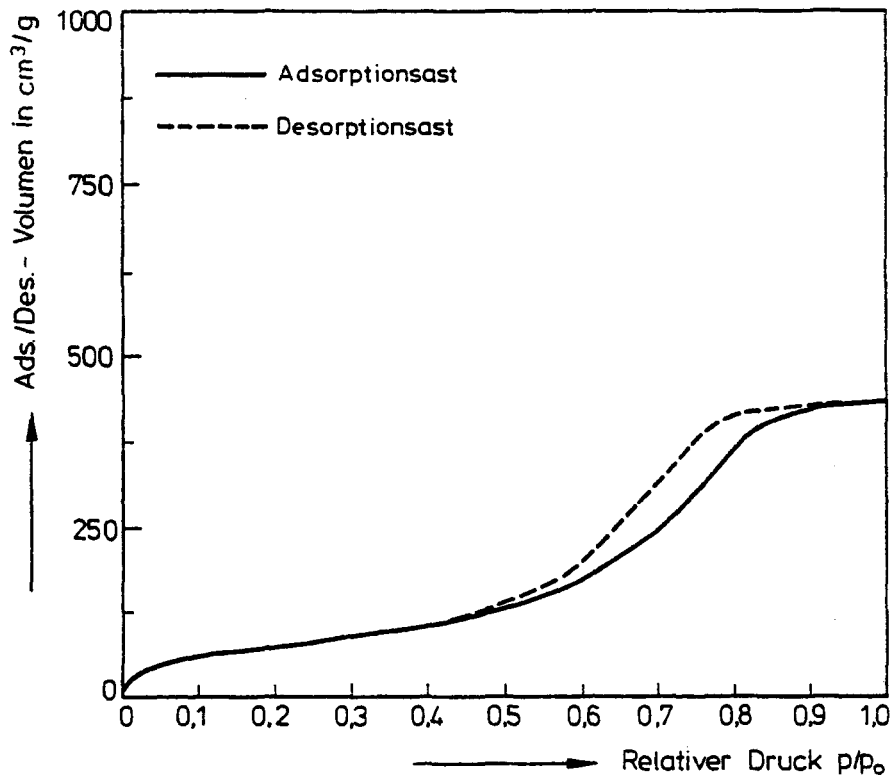


Bild 2.1 Sorptionsisotherme von Licrosorb Si 60

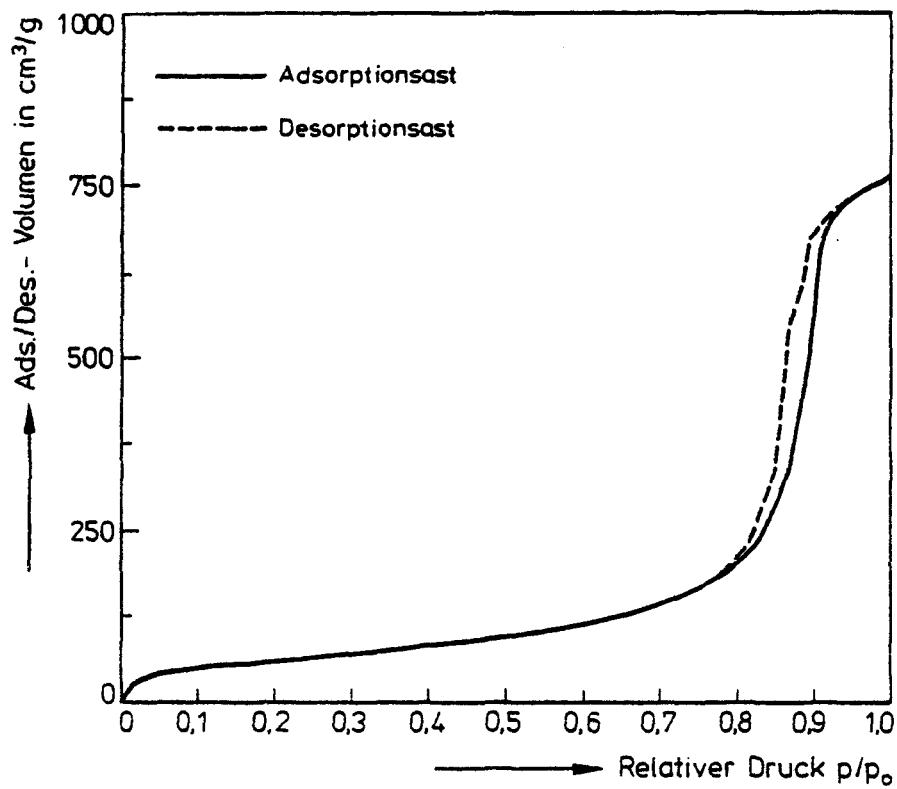


Bild 2.2 Sorptionsisotherme von Licrosorb Si 100

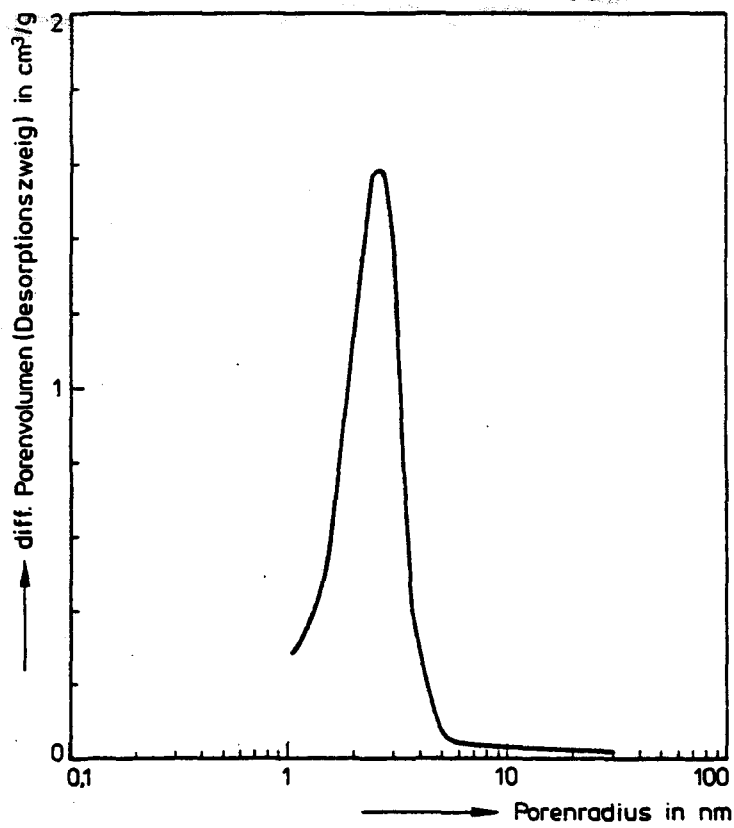


Bild 2.3 Porenradienverteilung von Licrosorb Si 60

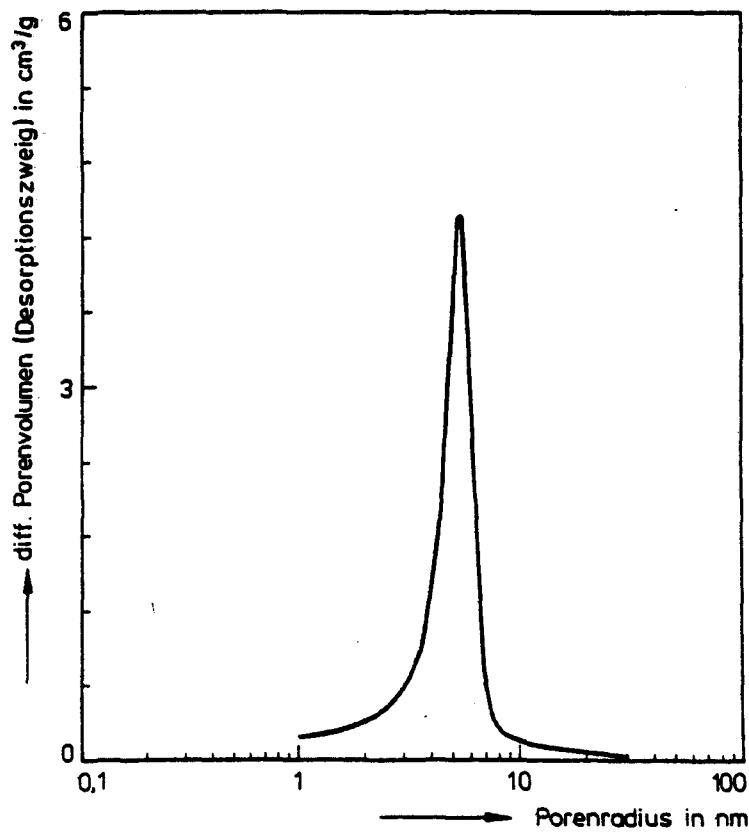


Bild 2.4 Porenradienverteilung von Licrosorb Si 100

2.3 Porenverteilung von Zementstein

Die Ergebnisse der Porosimetrieuntersuchungen an Proben aus Portlandzement- und Hochofenzementstein sind auf den folgenden Bildern dargestellt. Bild 2.5 zeigt die Porenverteilungen der Proben aus Portlandzementstein, die bis maximal 450°C ausgeheizt worden sind, Bild 2.6 die Porenverteilungen von höher, d.h. bis maximal 950°C belasteten Proben.

Bis zu Temperaturen von ca. 450°C verändern sich Porenvolumen und der häufigste Porenradius nur wenig. Die durch die kreuzweise schraffierte Fläche kenntlich gemachte, auffällige Veränderung in der Porenverteilung der 450°C-Kurve wird durch ein neues Porensystem hervorgerufen, das nach REM-Aufnahmen und EDAX-Auswertungen der Porosität des CaO zuzuordnen ist. Es entsteht durch die Zersetzung des Portlandits ab 450°C. Knapp oberhalb 500°C ist die Zersetzung des Portlandits abgeschlossen, so daß dieser Anteil des Porenvolumens bei den bis 550°C ausgeheizten Proben noch ausgeprägter hervortritt (vergl. Bild 2.5). Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist dieser Anteil des Porenvolumens in den Verteilungskurven der höher ausgeheizten Proben zeichnerisch nicht mehr kenntlich gemacht. Bei Ausheiztemperaturen ab etwa 750°C verschiebt sich die Lage des Hauptmaximums recht deutlich zu größeren Porenradien. Außerdem steigt das gesamte Porenvolumen, insbesondere das Grobporenvolumen (Porendurchmesser >100 nm), deutlich an.

Die Porenverteilungen der Proben aus Hochofenzementstein sind auf den Bildern 2.7 und 2.8 dargestellt. Sie unterscheiden sich nur wenig von denen des Portlandzementsteins. Eine dem CaO zuzuordnende zusätzliche Porosität läßt sich ebenfalls beobachten; sie tritt aber, bedingt durch den geringeren Portlanditgehalt des Hochofenzements, in erheblich kleinerem Umfang zutage.

Die Verteilungsfunktionen der thermisch höher beanspruchten Proben aus Hochofenzementstein sind deutlich breiter als die des Portlandzementsteins. Entsprechend sind die Maxima der Verteilungen hier nicht so scharf ausgeprägt. Die Porosität im feinen Porenbereich (< 10 nm) ist beim Hochofenzementstein im gesamten Temperaturbereich höher als beim Portlandzementstein.

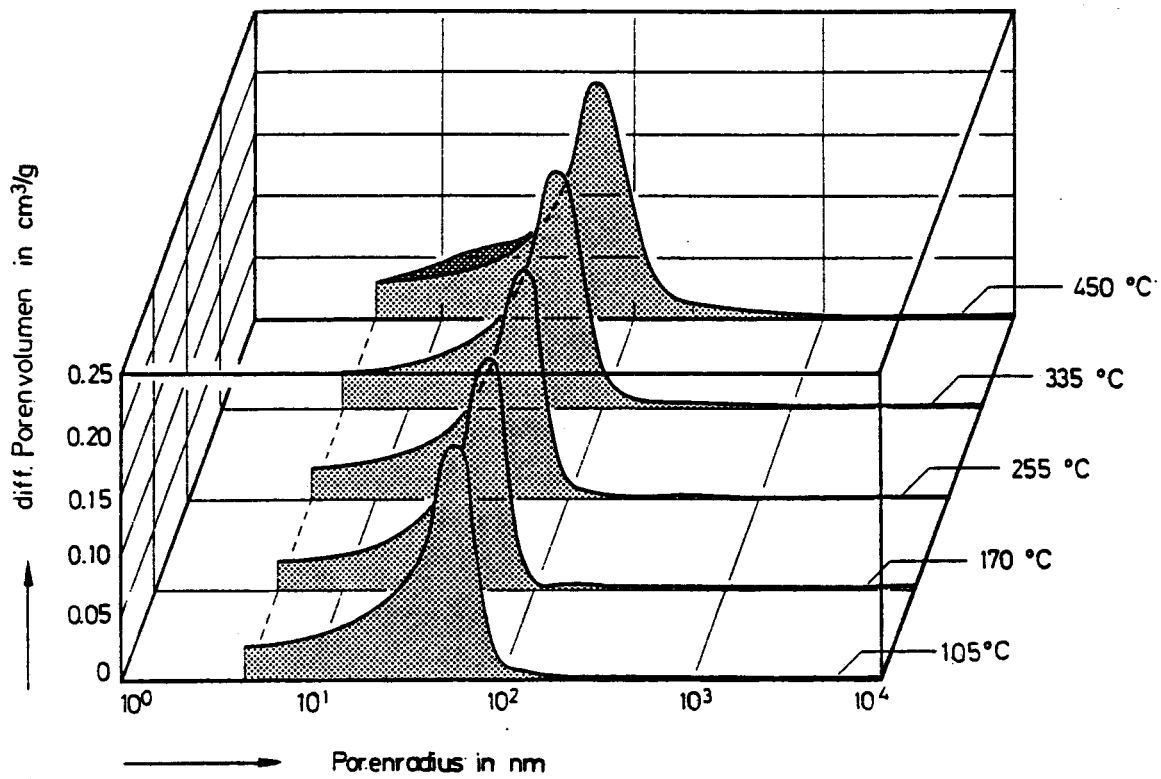


Bild 2.5: Porenradienverteilungen von thermisch beanspruchten Proben aus Portlandzementstein

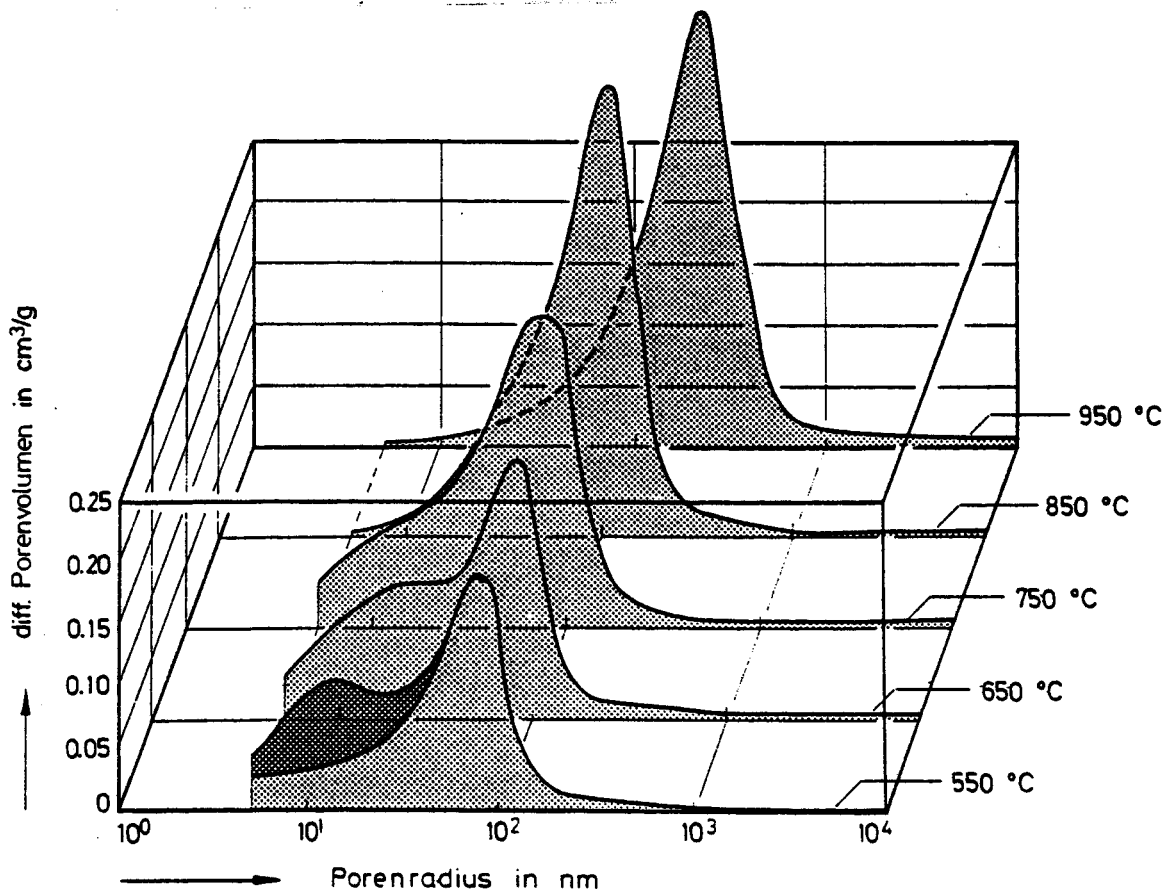


Bild 2.6: Porenradienverteilungen von thermisch beanspruchten Proben aus Portlandzementstein

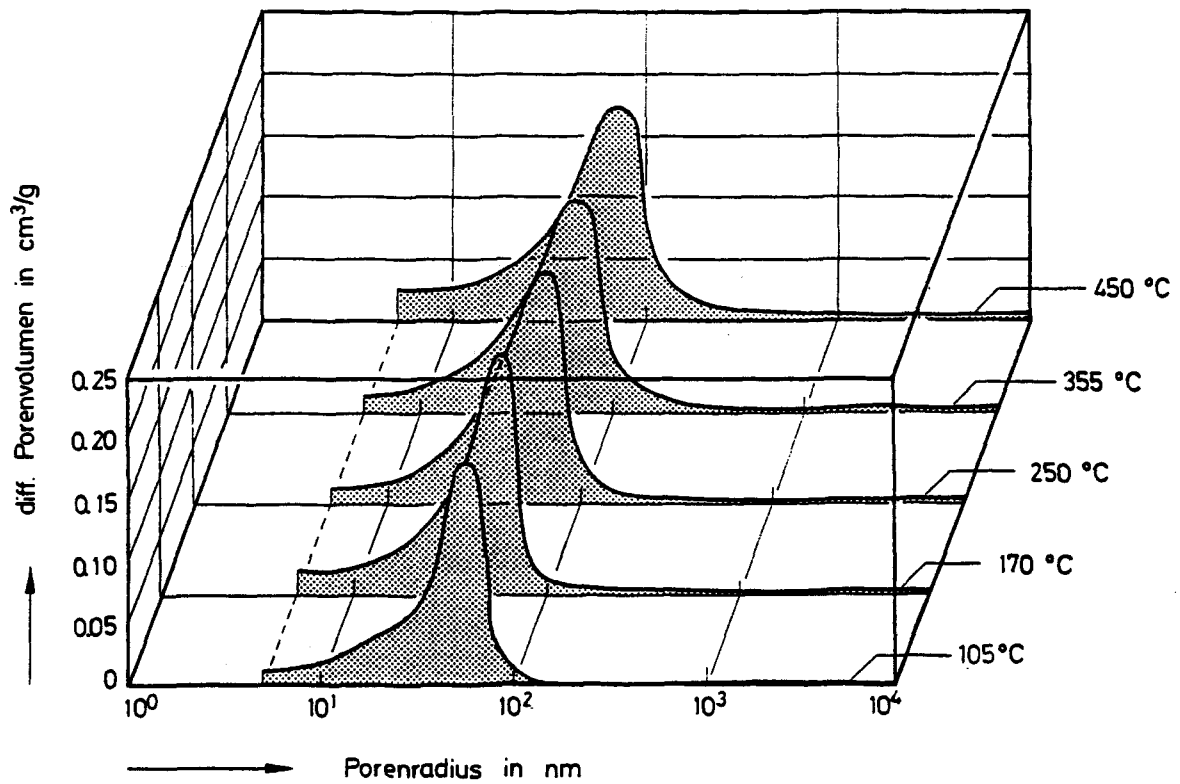


Bild 2.7: Porenradienverteilungen von thermisch beanspruchten Proben aus Hochofenzementstein

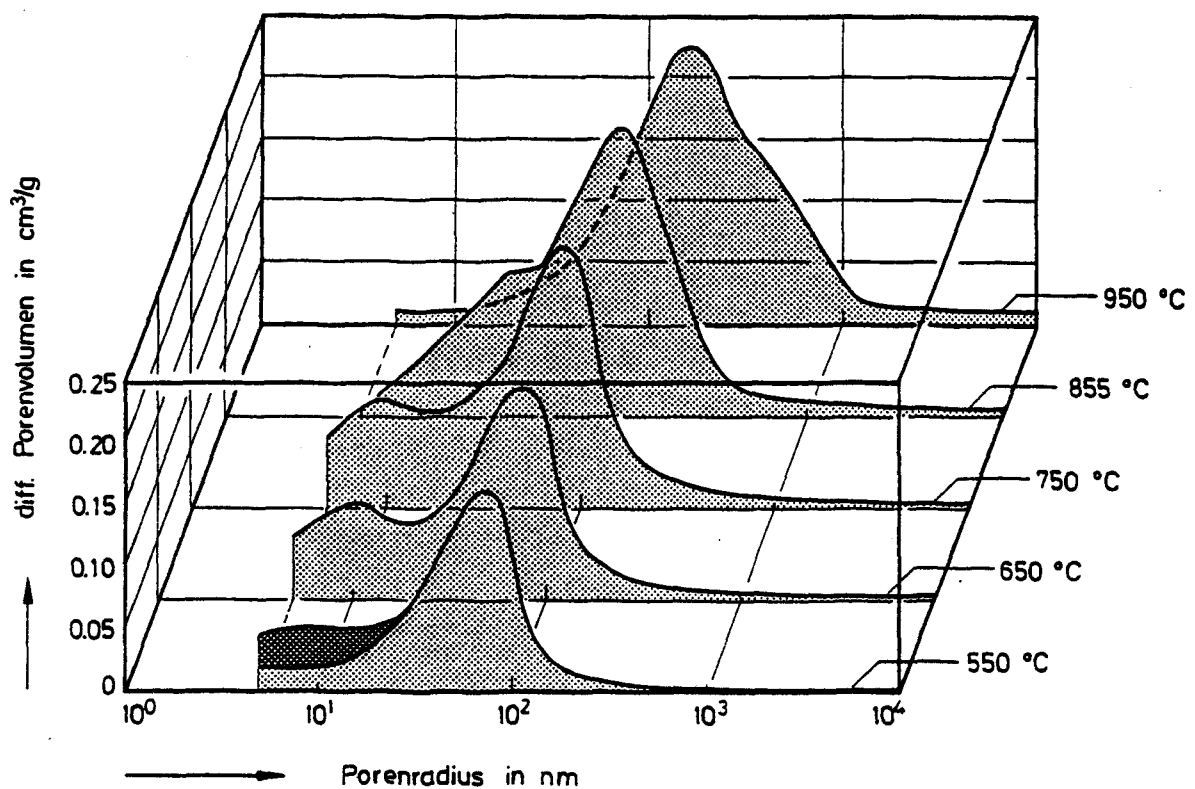


Bild 2.8: Porenradienverteilungen von thermisch beanspruchten Proben aus Hochofenzementstein

Auf dem Bild 2.9 sind die Lagen der Maxima der Porenradienverteilungen beider Zementsteinarten in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur aufgetragen. Sie unterscheiden sich nur graduell. Verschiebungen der Maxima ergeben sich im Temperaturbereich 800–1000°C. Offenbar führt der Zerfall der CSH-Phasen bei beiden Zementsteinarten zu etwa gleichartigen Strukturveränderungen.

Interessanterweise ändern die Zementsteine ihre innere Struktur kaum, wenn die äußerlich meßbaren Schwindverkürzungen ab etwa 140°C einsetzen (vgl. /87/). Vermutlich verursachen diese Schwindverkürzungen Risse, die mit diesem Meßverfahren nicht nachgewiesen werden können.

Die Zersetzung von CSH-Phasen, die ab 700°C beginnt und oberhalb 850°C mit der Bildung von β -C₂S ihren Abschluß findet, äußert sich deutlich durch eine Verschiebung der Peaklagen der Verteilung, genauso wie die Sintervorgänge oberhalb von 850°C.

2.4 Porenverteilung von Mörteln

Die Porenverteilungen der thermisch beanspruchten Mörtelproben sind auf den Bildern 2.10 – 2.13 dargestellt. Der wesentliche Unterschied in den Porenverteilungen zwischen Zementstein und Mörtel besteht darin, daß Mörtelproben mehrere Maxima in den Verteilungsfunktionen aufweisen. Es liegen im Zementmörtel offenbar verschiedene, einander durchdringende Porensysteme vor. Unter Berücksichtigung der Porosimetrieuntersuchungen an Zementsteinen und an Zuschlägen (die nicht dargestellt sind) kann man das erste Porensystem der Porosität der Zementsteinmatrix und das zweite der Porosität der Kontaktzone zwischen Zuschlag und Zementstein sowie Haft-, Matrix- und Verbundrissen zuordnen. Die beiden Porensysteme sind in den Bildern durch unterschiedliche Tönung der Flächen unter den Kurven kenntlich gemacht. Dabei stellt der dunklere Bereich jeweils das Porensystem der Zementsteinmatrix dar.

Aus Bild 2.10, auf dem die Porenverteilungen der Proben aus portlandzementgebundenem Mörtel dargestellt sind, erkennt man, daß die der Zementsteinmatrix zugeordnete Porenstruktur offenbar auch nach höheren Ausheiztemperaturen weder in der Verteilung noch im Volumen wesentlichen Änderun-

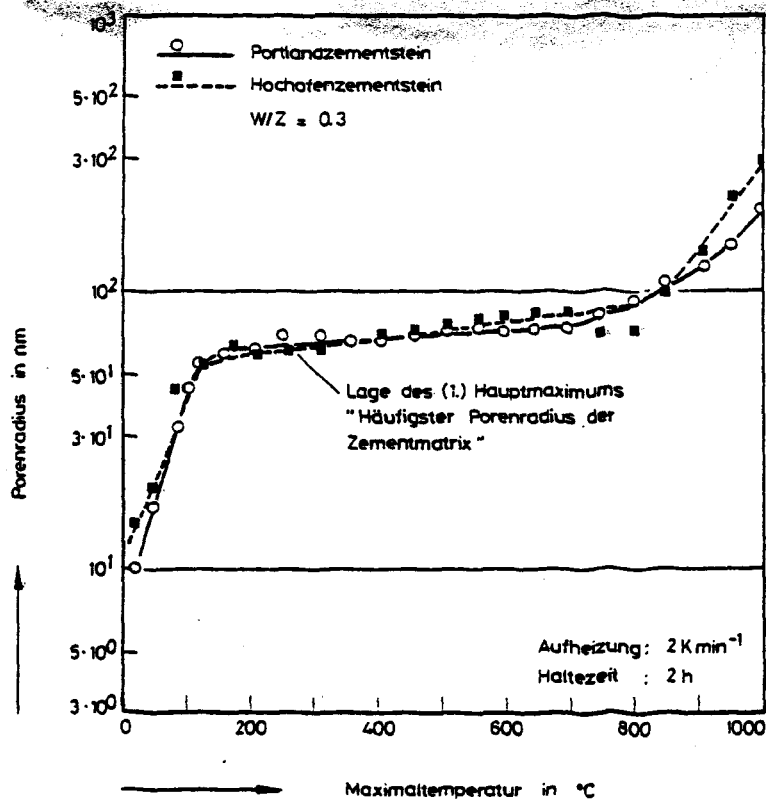


Bild 2.9: Lage der Maxima der differentiellen Porenradienverteilungen von thermisch beanspruchten Proben aus Zementstein als Funktion der Ausheiztemperatur

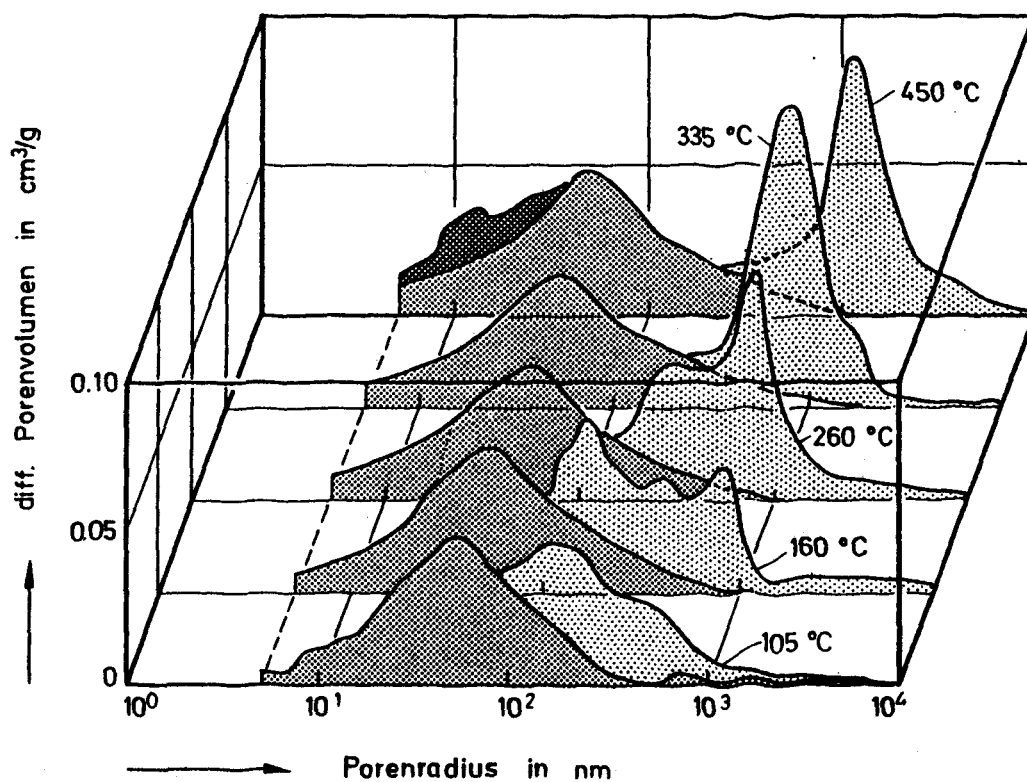


Bild 2.10: Porenradienverteilungen von thermisch beanspruchten Proben aus portlandzementgebundenem Mörtel

gen unterworfen ist. Erst die Porenverteilung der mit 450°C ausgeheizten Proben zeigt einen Zuwachs an Porenvolumen, der auf die eingangs diskutierte Porositätszunahme infolge der thermischen Zersetzung des Portlandits zurückgeht.

Bei den durch hellere Flächen kenntlich gemachten Porenstrukturen ist mit zunehmender Ausheiztemperatur eine kräftige Verschiebung der Peaklage zu größeren Radien festzustellen. In einer Vielzahl von Porenanalysen bei hoch- und tieftemperaturgeschädigten Mörteln und Betonen wurde festgestellt /88, 89/, daß diese Porenvolumina neben der Porosität in der Kontaktzone Zuschlag/Zementstein auch Rißstrukturen repräsentieren, die durch thermische Inkompatibilitäten von Zementstein und Zuschlägen erzeugt werden. Die Porenverteilung der mit 450°C ausgeheizten Proben zeigt weiterhin bei kleinen Radien einen Zuwachs an Porenvolumen, der auf die eingangs diskutierte Porositätszunahme durch die thermische Zersetzung des Portlandits zurückgeht.

Bild 2.11 zeigt die Porenverteilung der bei höheren Temperaturen ausgeheizten Proben aus portlandzementgebundenem Mörtel. Der Übersichtlichkeit halber wurde die Kalziumoxidporosität nicht wieder gesondert kenntlich gemacht. Man erkennt, daß auch hier die Peaklage der "Grobporverteilung" (Risse und Kontaktzonenporosität) zu größeren Radien wandert. Außerdem wird deutlich, daß sich die Porenstruktur der Zementsteinphase etwas vergrößert, vor allem aber das Porenvolumen zunimmt. Im Gegensatz zur Porenverteilung des reinen Zementsteins (vgl. Bild 2.5) verschiebt sich die Peaklage der Zementsteinmatrix bei Mörtel bereits ab 650°C .

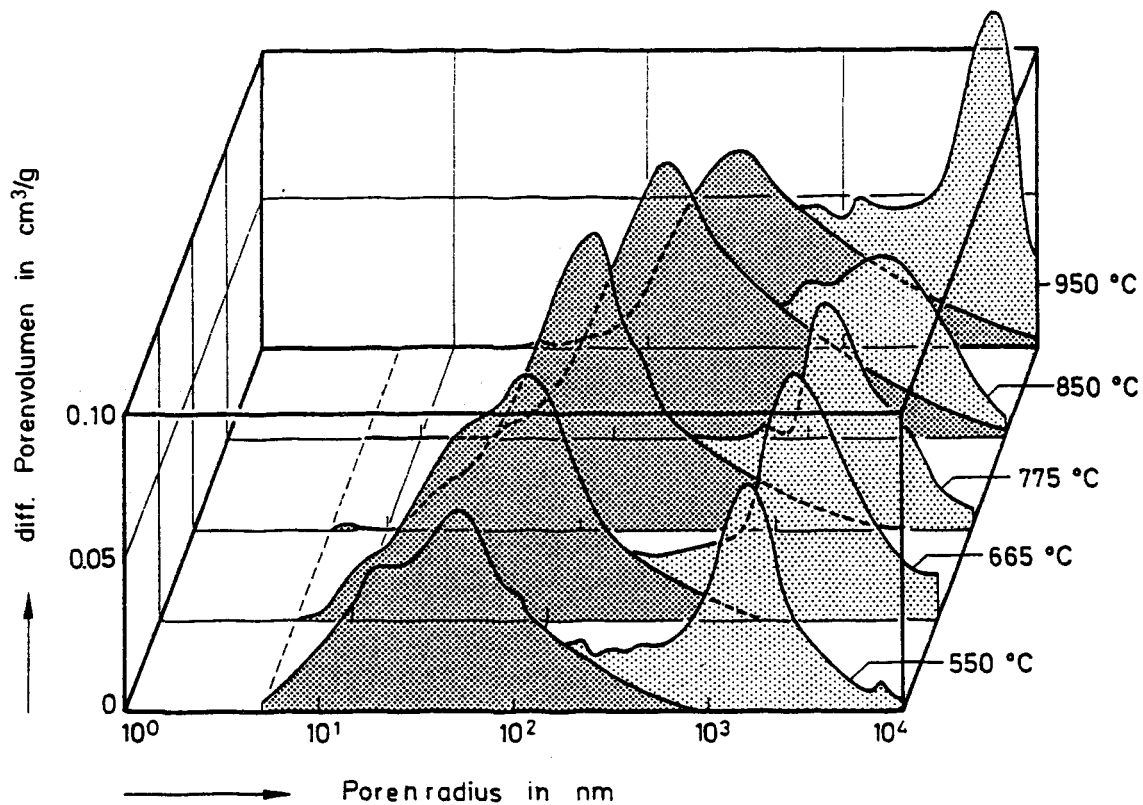


Bild 2.11: Porenradienverteilungen von thermisch beanspruchten Proben aus portlandzementgebundenem Mörtel

Die Porenverteilungen von ausgeheiztem Hochofenzementmörtel sind auf den Bildern 2.12 und 2.13 dargestellt. Es ergibt sich ein quantitativ gleiches Bild wie beim Portlandzementmörtel. Die beiden unterschiedlichen Porensysteme treten auch beim Hochofenzementmörtel deutlich auf. Das Porensystem, das der Zementsteinmatrix zugeordnet ist, bleibt bis etwa 450°C in Lage und Größe nahezu unverändert. Die Verteilungskurve zeigt jedoch bei kleinen Porenradien von ca. 5 nm einen leichten Wiederanstieg. In der Literatur /90/ wird dies der höheren Mikroporosität des Hochofenzementsteins im Ausgangszustand bei 20°C zugeschrieben. Über 450°C , mit Beginn der Portlanditumwandlung, vergrößert sich die Zementsteinporosität. Infolge des geringeren Kalziumhydroxidgehalts des Hochofenzements ist diese Strukturveränderung aber weniger ausgeprägt.

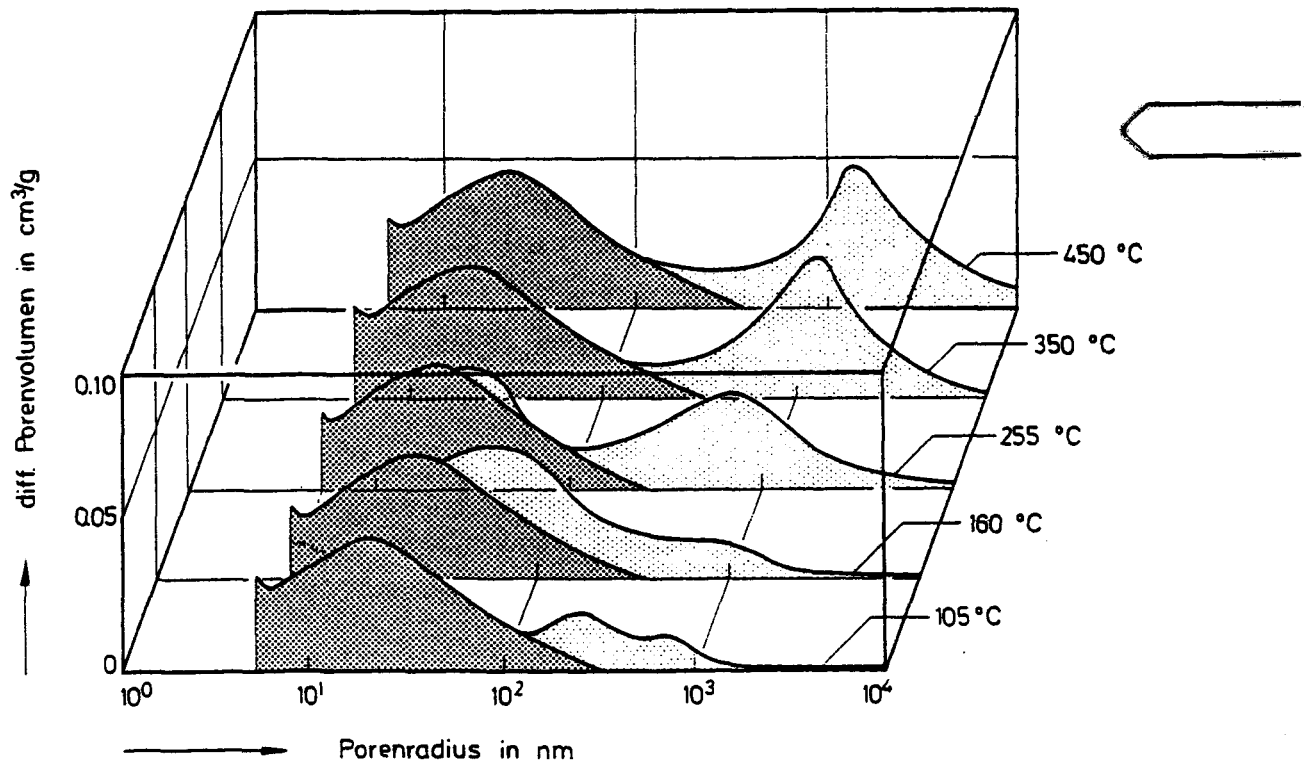


Bild 2.12: Porenradienverteilungen von thermisch beanspruchten Proben aus hochofenzementgebundenem Mörtel

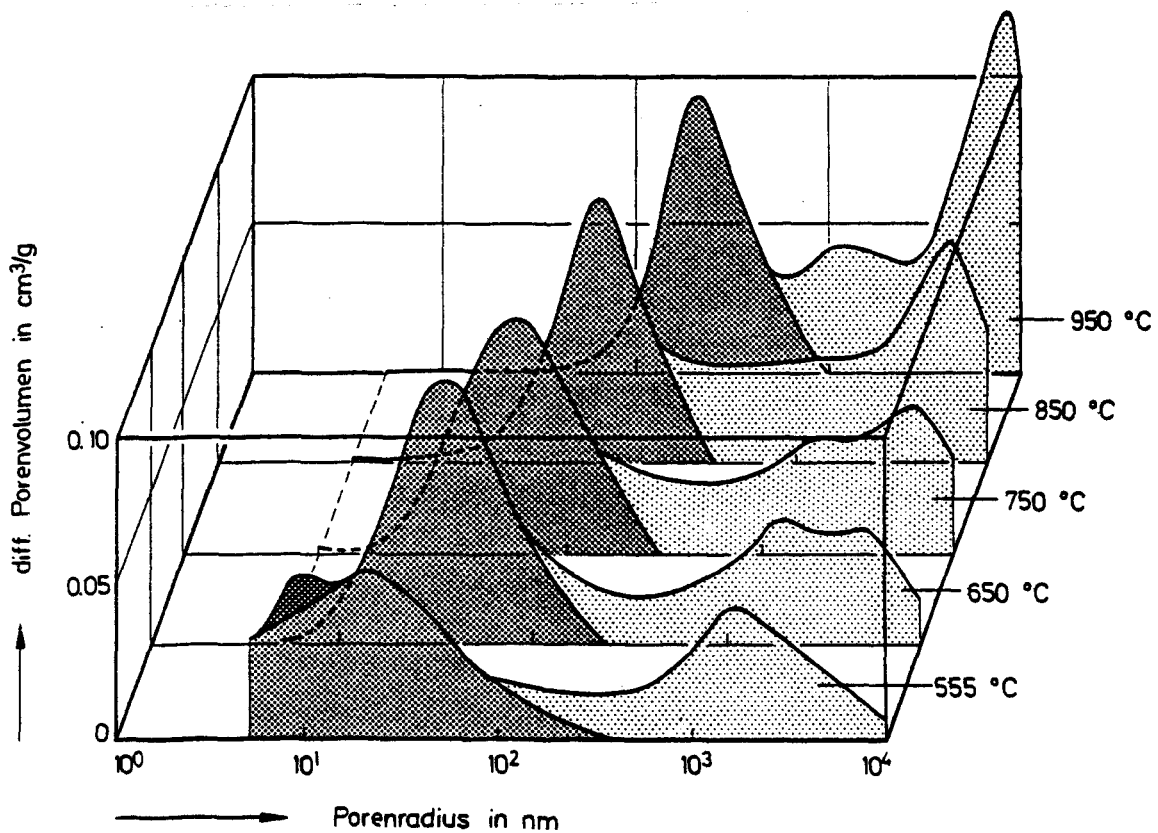


Bild 2.13: Porenradienverteilungen von thermisch beanspruchten Proben aus hochofenzementgebundenem Mörtel

Auf Bild 2.14 ist die Lage der beiden Hauptmaxima der Porenradienverteilungen der Mörtelproben dargestellt. Die unteren Kurven charakterisieren den häufigsten Porenradius der Zementsteinmatrix des Portland- bzw. Hochofenzementmörtels. Die Lage des häufigsten Porenradius ist, wie bereits erwähnt, für den Hochofenzement zu niedrigeren Porenradien verschoben. Bei beiden Mörteln tritt bis etwa 600°C keine bedeutende Veränderung dieser Peaklage zu größeren Porenradien ein. Erst nach Überschreiten dieser Temperatur findet eine Vergrößerung dieser Porensysteme statt. Im Vergleich zu reinem Zementstein ergibt sich, daß sich die beiden Mörtelarten in der Lage des 1. Hauptmaximums bis 600°C um den Faktor 2,5 unterscheiden, während die Peaklagen der reinen Zementsteine fast identisch sind. Für Temperaturen oberhalb 140°C ist das 1. Hauptmaximum der Zementsteinproben deutlich zu größeren Porenradien verschoben, während Portlandzementmörtel und Hochofenzementmörtel einen kleineren häufigsten Porenradius zeigen.

Auch bei höheren Ausheiztemperaturen beeinflusst der Zuschlag die Lage des 1. Hauptmaximums. Werden die 1. Hauptmaxima bei den reinen Zementsteinen erst oberhalb 800°C kräftig zu größeren Radien verschoben, so verschiebt sich deren Peaklage bei den Mörteln schon ab 600°C . Bereits ab 850°C übersteigen die häufigsten Porenradien der Mörtelmatrix die der reinen Zementsteine.

Auf dem oberen Teil des Bildes 2.14 ist die Lage des 2. Hauptmaximums der differentiellen Porenverteilung, die wir als häufigste Rißweite interpretieren, dargestellt. Man sieht, daß sowohl für den Portlandzementmörtel als auch für den Hochofenzementmörtel eine deutliche Zunahme der Rißweiten auftritt. Korreliert man diese Kurven mit Ergebnissen von Festigkeitsuntersuchungen, so kann man feststellen, daß mit dem Auftreten von Rißweiten größer als $0,5\text{ }\mu\text{m}$ signifikante Festigkeitsverluste zu verzeichnen sind, die sich mit zunehmender Vergrößerung der häufigsten Rißweiten verstärken. Der stärkste Abfall in der Festigkeit ist mit dem Auftreten einer häufigsten Rißweite von $1\text{ }\mu\text{m}$ verknüpft, das entspricht einer Temperatur von 400°C .

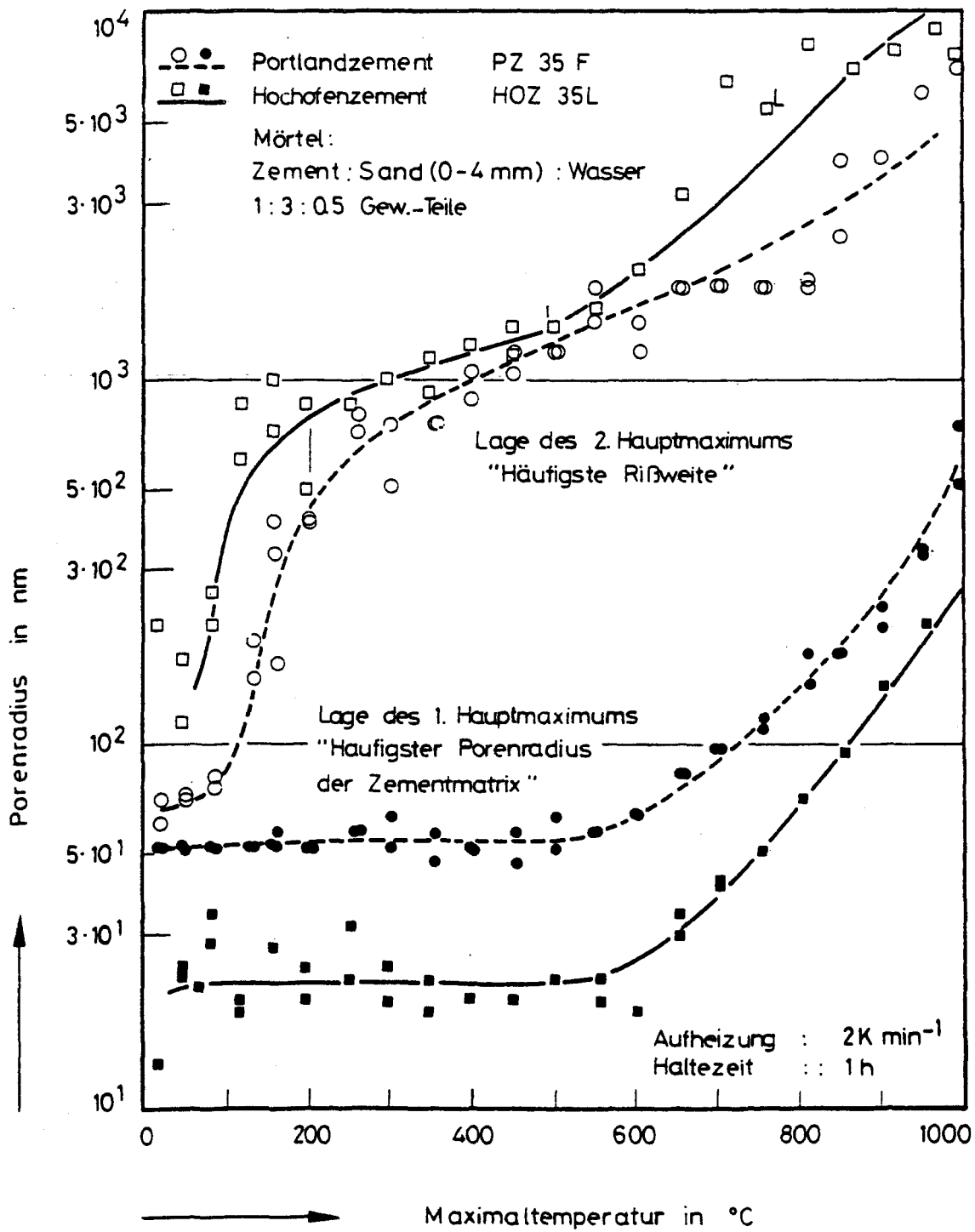


Bild 2.14: Lage der Hauptmaxima der differentiellen Porenradienverteilungen von thermisch beanspruchten Proben aus Mörtel als Funktion der Ausheiztemperatur

2.5 Porenverteilungen von Beton

Die Ergebnisse von Porositätsuntersuchungen an Beton unterliegen i.a. größeren Streuungen, weil die experimentell vorgegebenen Probenabmessungen (Durchmesser 8 mm, $l=40$ mm) in der gleichen Größenordnung wie die Abmessungen der verwendeten Grobzuschläge (Durchmesser 16 mm) liegen. Die als homogen anzusehenden repräsentative Struktureinheit ist (mindestens 4 bis 5 mal Größt-Korndurchmesser) somit erheblich größer ist als die verwendeten Proben.

Durch visuelle Prüfung und Vorauswahl der Proben aus einer größeren Anzahl von Bohrkernen wurde sichergestellt, daß nicht völlig untypische Proben, z.B. Bohrkern aus reinen Zuschlägen oder Bohrkern aus reinem Feinmörtel ohne Grobzuschläge bei den Messungen verwendet wurden. Gleichzeitig wurde die Probenzahl, aus denen die gemittelten Porenverteilungen (Bild 2.15, 2.16) gewonnen werden, gegenüber den Mörtelversuchen erheblich gesteigert.

Auf den Bildern 2.15 und 2.16 sind die gemessenen Porenradienverteilungen der thermisch beanspruchten Proben aus portlandzementgebundenem Normalbeton mit quarzitischem Zuschlag dargestellt. Im Vergleich mit den Messungen an portlandzementgebundenem Mörtel zeigt der Beton qualitativ keinen Unterschied. Die zwei verschiedenen, einander durchdringenden Porensysteme von Zementsteinmatrix und Kontaktzone sind wieder deutlich erkennbar und in den Zeichnungen gekennzeichnet.

Bei Temperaturbelastung treten im Beton gleichartige Umwandlungs- und Zersetzungsreaktionen auf wie im Mörtel, jedoch ergeben sich quantitativ einige Unterschiede. So ist beispielsweise die Porositätszunahme infolge der Portlanditersetzung weniger ausgeprägt, was auf den geringeren Zementgehalt des Betons zurückzuführen ist. Die Kontaktzonenporosität ist beim Beton niedriger, weil durch die größeren Zuschläge und der somit kleineren Gesamtoberfläche der Zuschläge weniger Kontaktzonenbereich vorhanden ist.

Im Bild 2.17 ist die Lage der Maxima in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die Unterschiede zum portlandzementgebundenen Mörtel sind nur graduell: der Peak der Zementsteinmatrix des Betons verändert sich mit steigender Temperatur wie der des reinen Zementsteins; beim Mörtel dagegen ist die Peakverschiebung oberhalb 600°C stärker. Die Lage des 2. Maxi-

mums, interpretiert als "häufigste Rißweite", verläuft beim Beton qualitativ gleich wie beim Mörtel. Die Größe der Rißweite liegt im gesamten Temperaturbereich beim Beton etwas höher.

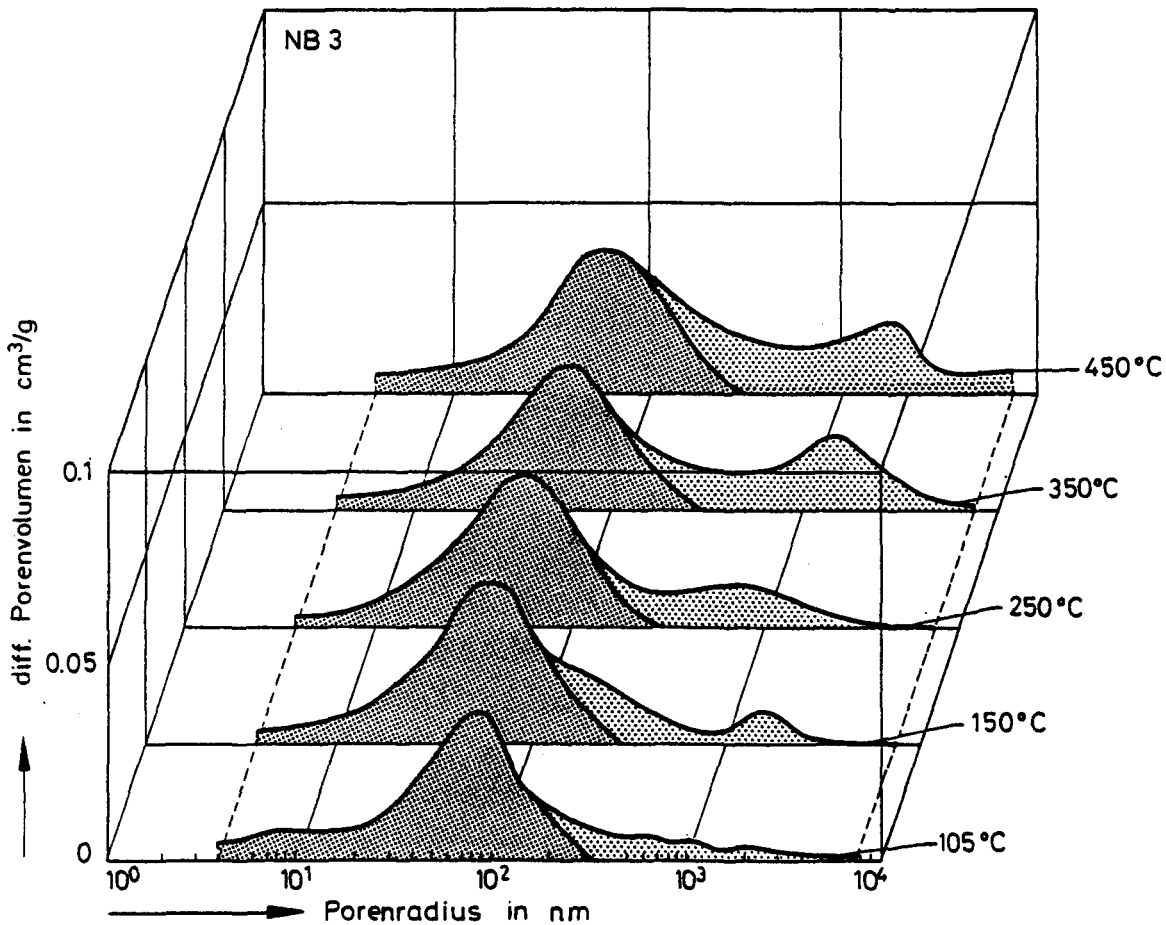


Bild 2.15 Porenradienverteilung von thermisch beanspruchtem portlandzementgebundenem Beton

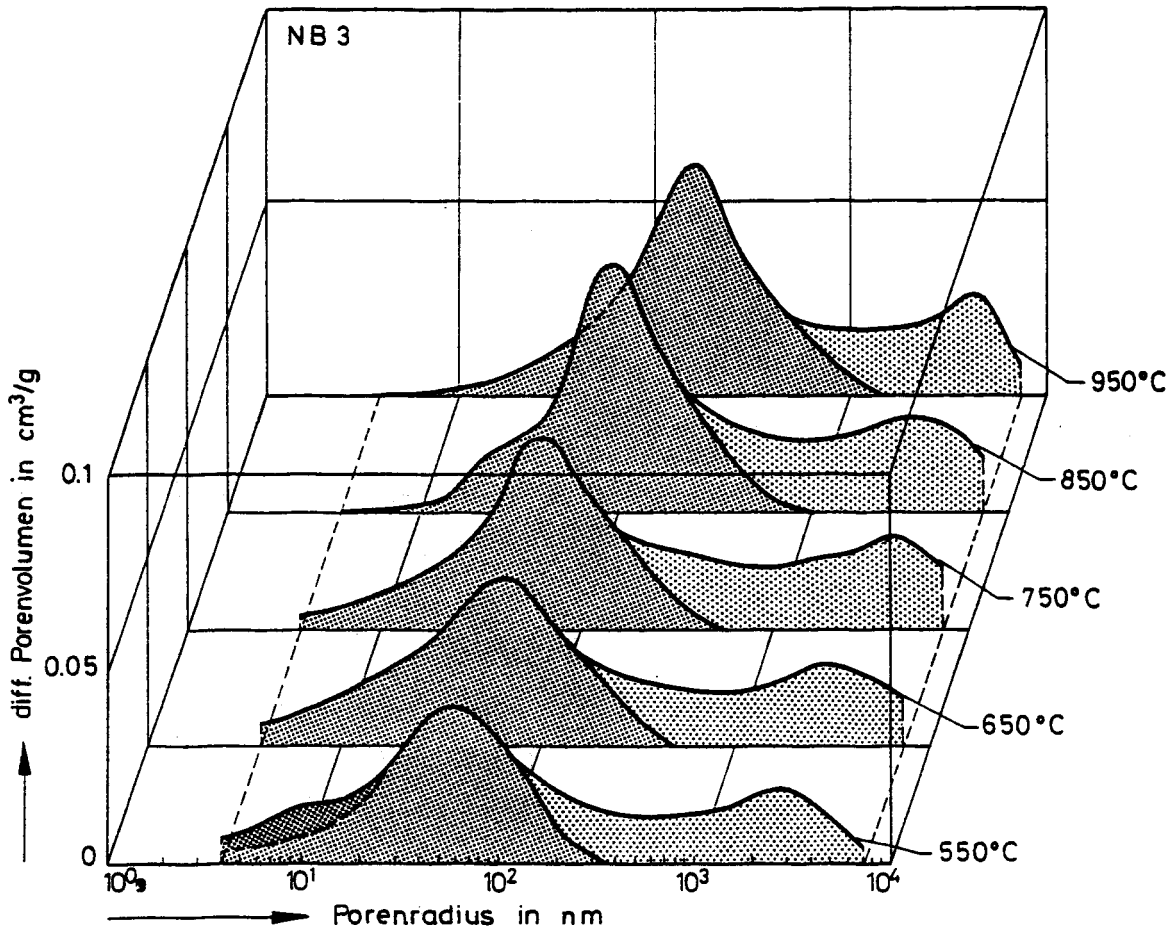


Bild 2.16 Porenradienverteilung von thermisch beanspruchtem portlandzementgebundenem Beton

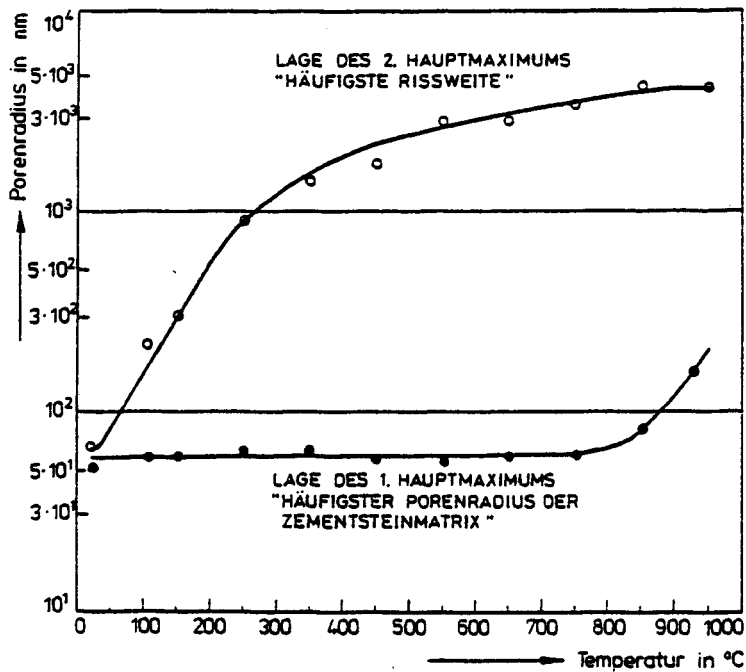


Bild 2.17 Lage der Hauptmaxima der differentiellen Porenradienverteilung von thermisch beanspruchtem portlandzementgebundenem Beton als Funktion der Aufheiztemperatur

3. Ausdampfversuche

3.1 Experimentelles

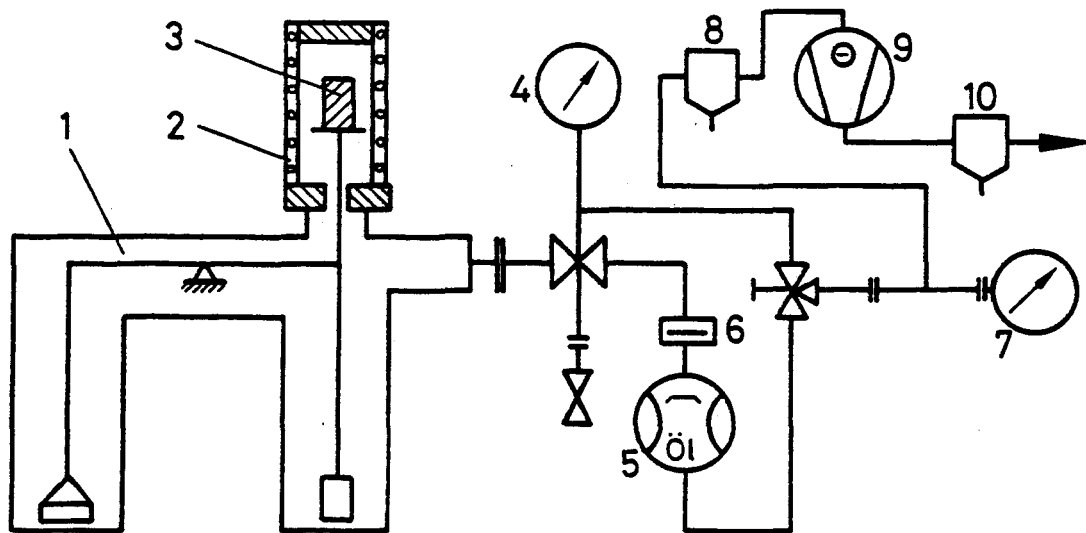
3.1.1 Aufbau und Funktion der Thermowaage

Für die thermogravimetrischen Messungen stand eine als Sonderanfertigung der Fa. Linseis (Selb) gebaute Großthermowaage zur Verfügung, die eine kontinuierliche Registrierung des Gewichtsverlustes bis zu 10 g mit einer Ablesegenauigkeit von 0,05 g erlaubt. Es sind sowohl dynamische Messungen mit verschiedenen konstanten Aufheizgeschwindigkeiten als auch statische Messprogramme möglich; die erreichbare Maximaltemperatur beträgt 1000°C. Die Waage kann mit einer Drehschieberpumpe evakuiert werden; dabei werden, je nach anfallender Gasmenge, Drücke zwischen 0,05 und 27 mbar erreicht. Der Aufbau der Thermowaage ist schematisch in Bild 3.1 wiedergegeben.

Eine thermisch bedingte Gewichtsänderung der Probe beim Aufheizen verursacht eine Auslenkung des Waagebalkens, die mit einem induktiven Winkelaufnehmer gemessen wird. Dieses elektrische Signal bewirkt über eine Verstärkerschaltung, daß die Waage elektromagnetisch in die Nähe der Nullage zurückgestellt wird. Der Rückstellstrom ist dabei der Gewichtsänderung der Probe proportional. Die Heizleistung des SiC-Ofens wird durch einen elektronischen Regler und ein Thyristorstellglied geregelt. Die Schaltung ist so ausgelegt, daß eine Abweichung zwischen Regelgröße und Sollwert von 1 K sicher erfaßt und beeinflußt werden kann. Die Registriereinrichtung besteht aus einem Dreilinienschreiber, der Probengewicht und -temperatur sowie - falls gewünscht - den Druck in der Thermowaage kontinuierlich aufzeichnet.

Thermowaage

Vakuumpumpe



- 1 Waage
- 2 SiC-Rohrofen
- 3 Probe
- 4 Hochvakuummeßgerät
- 5 Diffusionspumpe wassergekühlt
- 6 Baffle wassergekühlt
- 7 Vorvakuummeßgerät
- 8 Kondensatabscheider
- 9 Drehschieberpumpe
- 10 Auspufffilter

Bild 3.1 Schema der Thermowaage

3.1.2 Probenvorbereitung, Versuchsprogramm

An den Probenserien, die in Tabelle 2.1 aufgeführt sind, wurden jeweils zwei verschiedene Arten von Ausdampfversuchen bei Normaldruck durchgeführt. Begonnen wurden die Experimente mit Ausdampfversuchen, bei denen die Proben jeweils auf 950°C erwärmt wurden (950° -Versuche). Durch Verwendung von zwei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten (5 K/min bzw. 25 K/min) sollte der Einfluß von Temperaturgradienten auf das Ausdampfverhalten studiert werden. Die nach dem Aufheizen auf 950°C erhaltenen Endwerte der Gewichtsverluste wurden bei der Versuchsauswertung und bei den nachfolgenden Versuchen zur Normierung der Gewichtsverluste herangezogen.

Es folgten Versuche im Temperaturbereich des Phasenübergangs ($T=100^{\circ}\text{C}$). Dazu wurden die Proben mit hoher Aufheizgeschwindigkeit (25 K/min) auf 95°C bzw. 120°C aufgeheizt und nach erfolgter Aufheizung für längere Zeit auf dem jeweiligen Temperaturniveau gehalten. Die Gewichtsverluste wurden sowohl während der Aufheizphase als auch während der Haltephase gemessen und registriert. Die Versuche bei Temperaturen knapp unterhalb bzw. oberhalb des Siedepunktes bei Normalbedingungen (95°C bzw. 120°C) dienten dem Studium des Einflusses von Siedepunktunter- bzw. -überschreitungen auf das Ausdampfverhalten.

Die Probenform wurde nur bei den Zementsteinen variiert. Hier sollte durch die Verwendung von gebrochenem Material und kompakten Bohrkernen der Einfluß längerer Transportwege untersucht werden. Beim Beton kamen nur Bohrkern und bei den Licrosorbuntersuchungen nur Pulverschüttungen zur Anwendung.

Um einen einheitlichen Ausgangspunkt für alle Ausdampfversuche zu haben, wurden alle Proben wenigstens vier Wochen lang bis unmittelbar vor Versuchsbeginn in einem Exsikkator über Wasser gelagert.

3.2 Ausdampfversuche bis $T = 950^{\circ}\text{C}$

Die Gewichtsverluste der Proben sind in Prozent des Probenanfangsgewichtes auf den Bildern 3.2 bis 3.7 in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Mit jedem Probenmaterial wurden zwei Versuche mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten durchgeführt; beide Versuche sind jeweils in das gleiche Bild eingezeichnet.

Der Gewichtsverlust der Modellsubstanzen Si 60 und Si 100 (Bild 3.2 und 3.3) setzt bei ca. 50°C ein und verläuft nahezu linear steigend bis zu einem scharfen Abknicken. Von da an nähert er sich asymptotisch einem Endwert. Der stärkste Gewichtsverlust der Zementsteinproben (Bild 3.4 und 3.5) aus Portlandzement und Hochofenzement erfolgt im Bereich $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$. Nach einem Abflachen der Gewichtsverlustkurven oberhalb 200°C zeigen sich weitere Anstiege bei 450°C und 700°C .

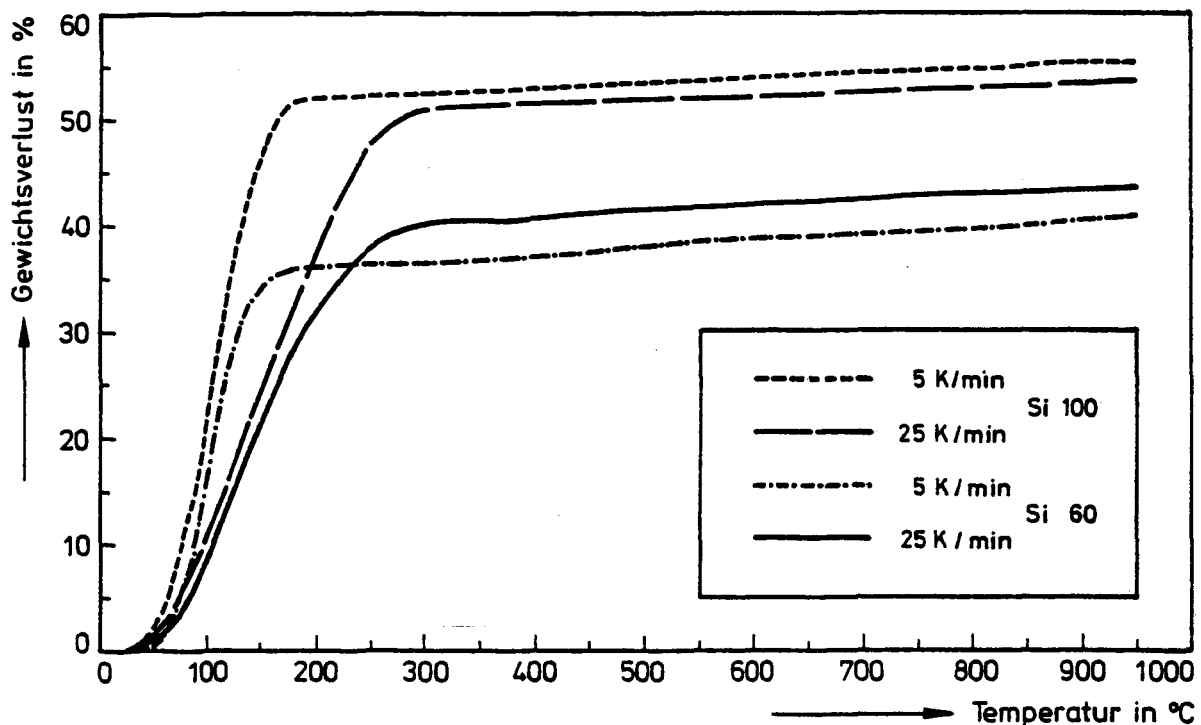


Bild 3.2 Gewichtsverlust von Licrosob Si 60 und Si 100 während der Aufheizung bis 950°C mit zwei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten

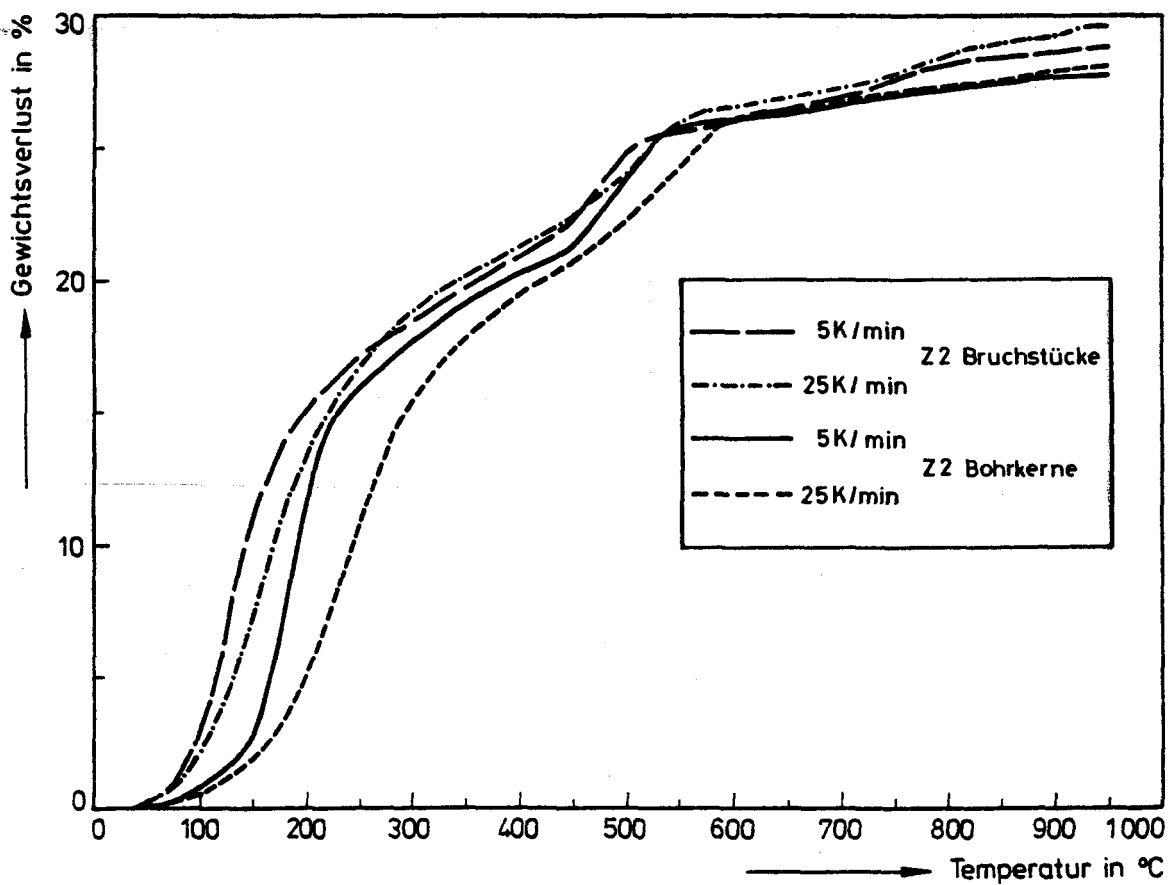


Bild 3.3 Gewichtsverlust von Portlandzementstein Z2 mit unterschiedlicher Probenform während der Aufheizung bis 950°C mit zwei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten

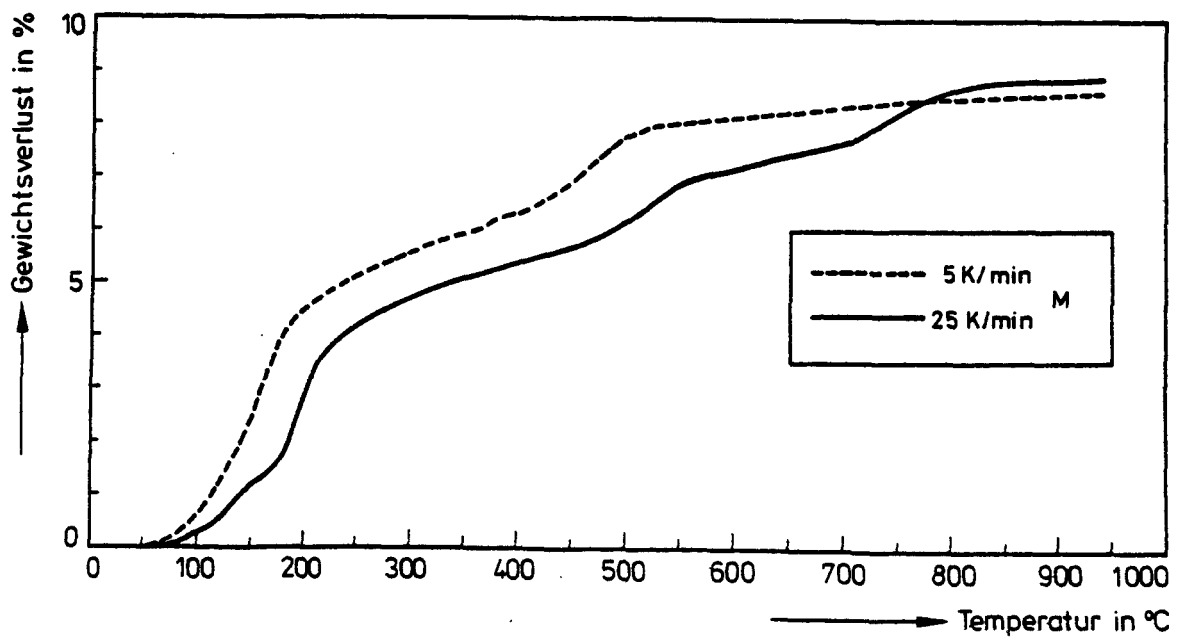


Bild 3.4 Gewichtsverlust von portlandzementgebundenem Mörtel M während der Aufheizung bis 950°C mit zwei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten

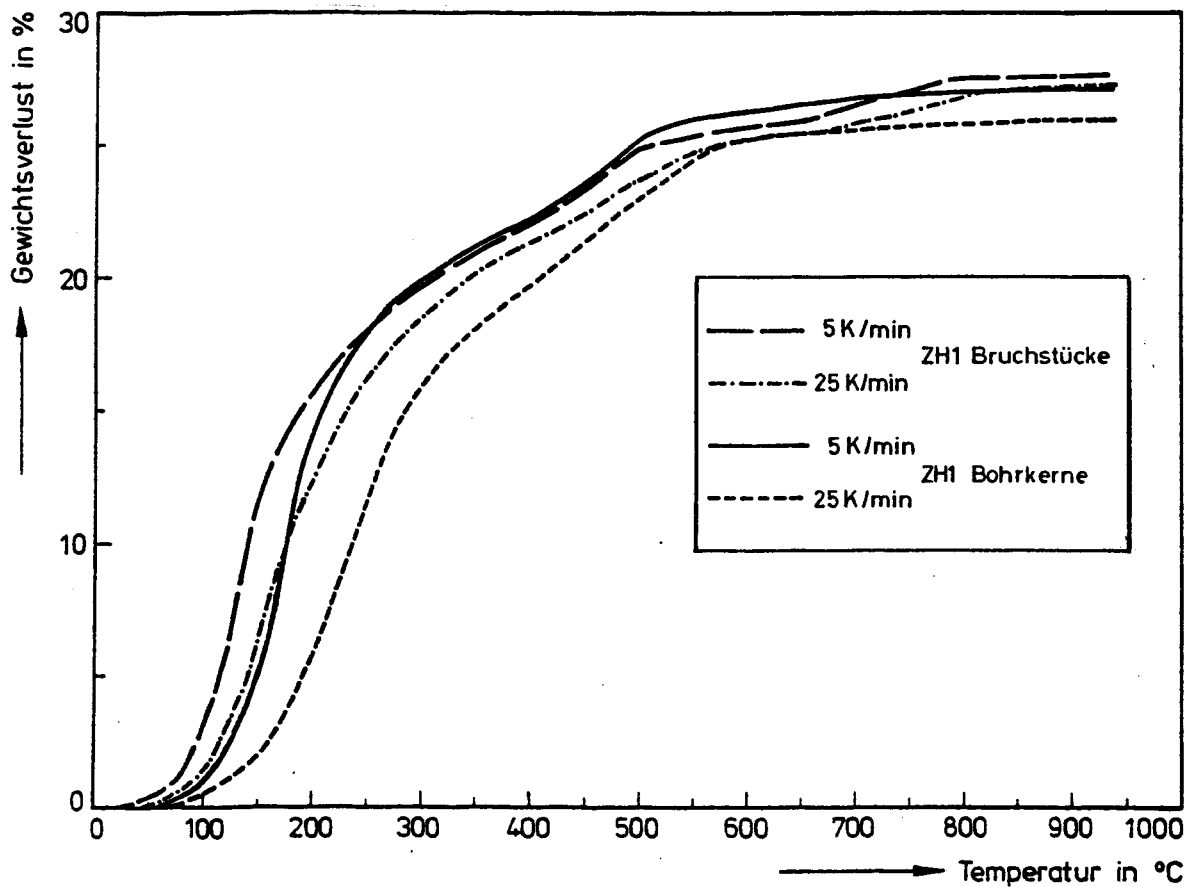


Bild 3.5 Gewichtsverlust von Hochofenzementstein ZH1 mit unterschiedlicher Probenform während der Aufheizung bis 950°C mit zwei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten

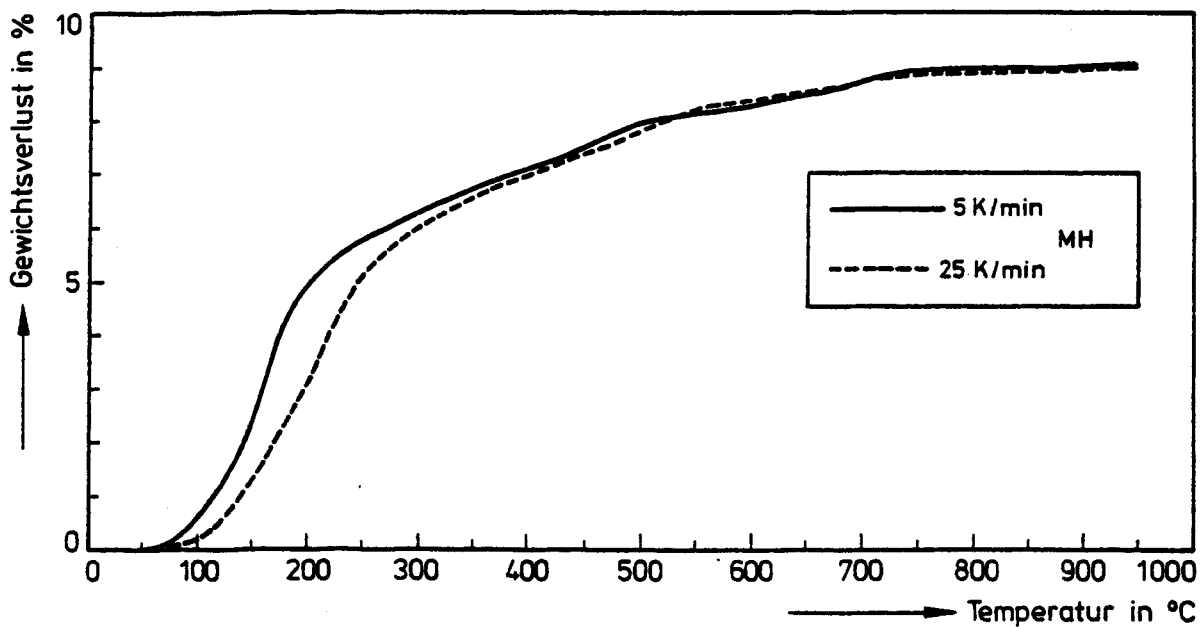


Bild 3.6 Gewichtsverlust von hochofenzementgebundenem Mörtel MH während der Aufheizung bis 950°C mit zwei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten

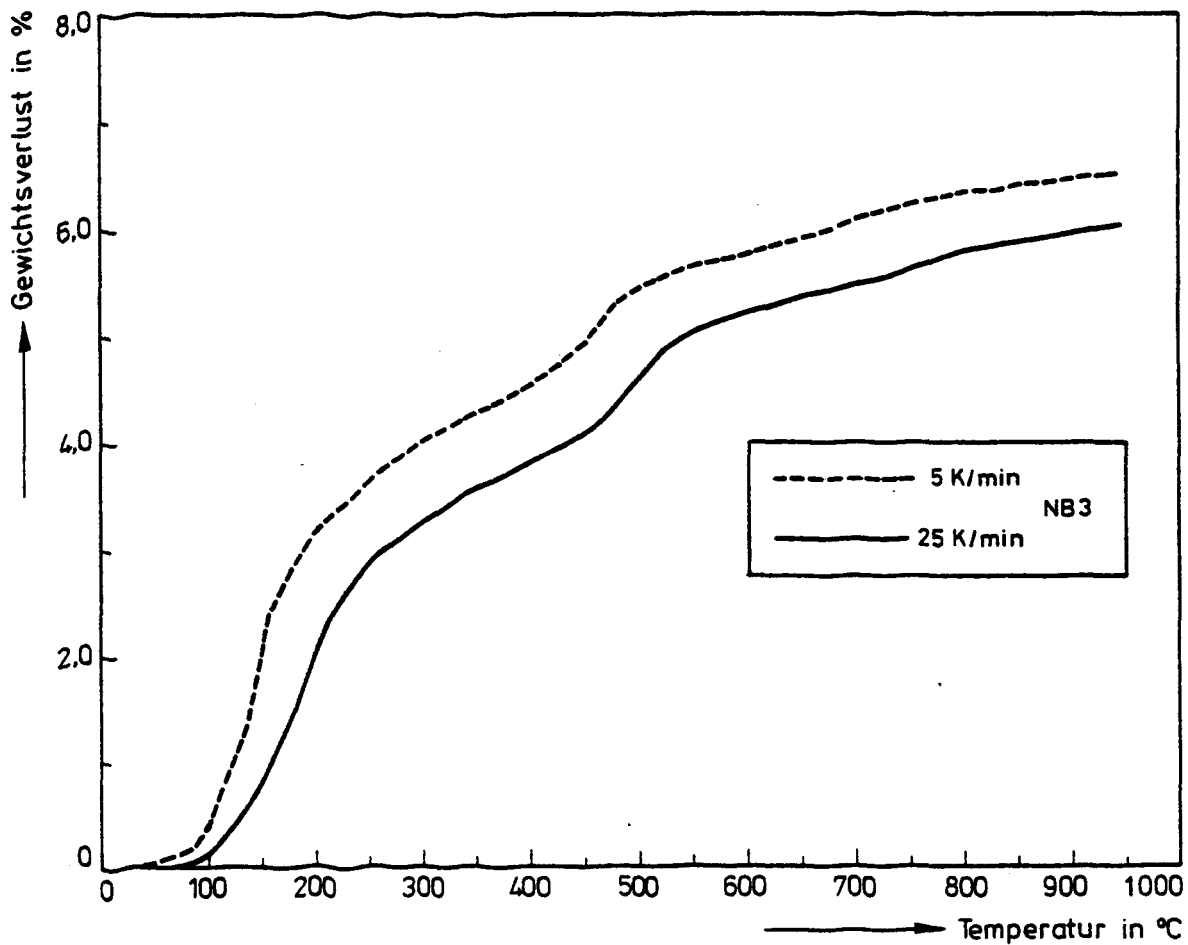


Bild 3.7 Gewichtsverlust von portlandzementgebundenem Beton NB3 während der Aufheizung bis 950°C mit zwei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten

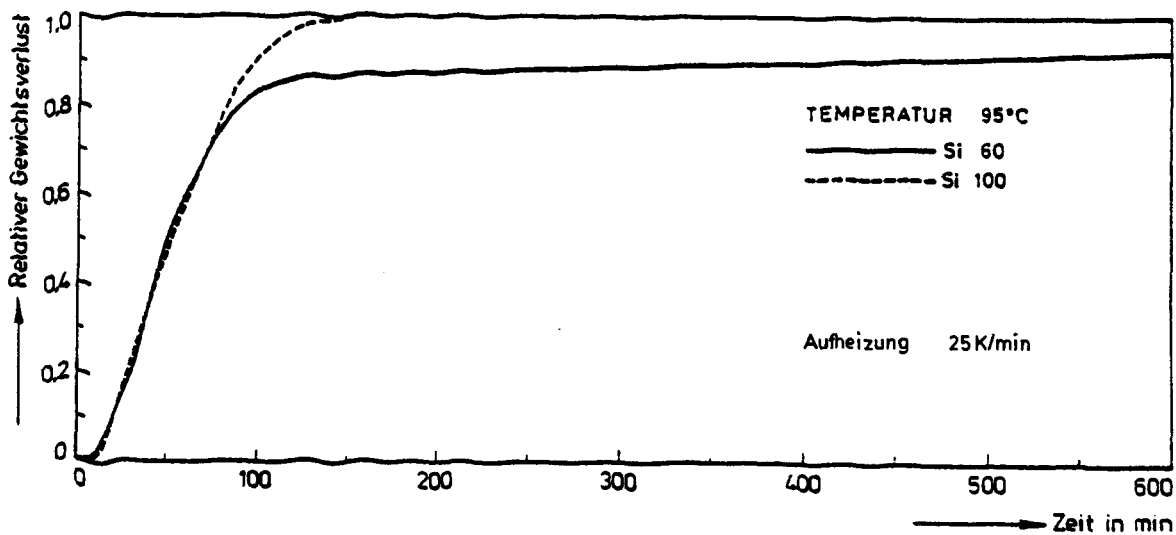


Bild 3.8 Relative Gewichtsverluste von Licrosorb Si 60 und Si 100 bei einer konstanten Temperatur von 95°C in Abhängigkeit von der Zeit

Die starken Anstiege in den Gewichtsverlustkurven sind bei den gebrochenen Materialien im Vergleich zu den kompakten Bohrkernen zu niedrigeren Temperaturen verschoben, die Endwerte unterscheiden sich jedoch nicht wesentlich. Mörtel und Beton (Bild 3.6 bis 3.8) verhalten sich qualitativ wie die Zementsteine. Die prozentualen Gewichtsverluste sind jedoch kleiner als beim reinen Zementstein.

Die höhere Aufheizgeschwindigkeit von 25 K/min führt zu stärkeren Temperaturgradienten in den Probekörpern. Bei gleichen gemessenen Oberflächentemperaturen weist daher der mit höherer Geschwindigkeit aufgeheizte Probekörper eine niedrigere mittlere Probentemperatur auf. Tatsächlich sind auch Ausdampfkurven dieser Messungen in ihrer Lage zu höheren Temperaturen verschoben. Qualitativ zeigen die Kurven mit unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten jedoch einen gleichartigen Verlauf. Ein größerer Temperaturgradient in der Probe beeinflusst die Transportvorgänge demnach nicht nennenswert.

Die Gewichtsverluste aller Proben bei 950°C sind in der Tabelle 3.1 zusammengestellt. Sie wurden als Mittelwert aus den Messungen mit unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten und unterschiedlichen Probekörperformen (gebrochenes Material bzw. kompakte Bohrkern) bestimmt.

Tabelle 3.1: Gewichtsverluste nach Aufheizung auf 950°C

Probermaterial	Bezeichnung	Gewichtsverlust
Licrosorb Si 60	Si 60	41.8%
Licrosorb Si 100	Si 100	50.5%
Portlandzementstein	Z2	28.5%
Hochofenzementstein	ZH1	27.0%
Portlandzementgebundener Mörtel	M	9.1%
Hochofenzementgebundener Mörtel	MH	9.0%
Portlandzementgebundener Beton	NB3	6.3%

3.3 Ausdampfversuche bei $T = 95^{\circ}\text{C}$ und $T = 120^{\circ}\text{C}$

Auf den Bildern 3.8 bis 3.13 sind die Gewichtsverluste der Modellsubstanzen Licrosorb Si 60 und Si 100, der Proben aus Portlandzement und der Proben aus Hochofenzement (Zementstein, Mörtel und Beton) bei 95°C und bei 120°C dargestellt. Die Gewichtsverluste wurden auf den jeweiligen Gesamtgewichtsverlust bei 950°C (siehe 3.2) normiert, wodurch sie auf die Zementgehalte bezogen werden. Die Messungen an Zementstein, Mörtel und Beton werden dadurch untereinander vergleichbar.

Bei allen Proben setzt schon kurze Zeit nach Erreichen der Versuchstemperatur starkes Ausdampfen ein. Die Gewichtsverluste von Licrosorb Si 60 und Si 100 erreichen bei 120°C relativ schnell ihren Endwert, bei dem das gesamte Wasser ausgedampft ist. Zwischen den beiden Substanzen ist im Kurvenverlauf nahezu kein Unterschied feststellbar. Im Endbereich nähert sich die Si 60-Kurve etwas langsamer dem Grenzwert als die Si 100-Kurve. Bei 95°C steigen die Gewichtsverlustkurven der beiden Substanzen zunächst gleichartig an, der Grenzwert wird bei Licrosorb Si 60 aber deutlich langsamer erreicht. Nach 200 min beträgt die Differenz im relativen Gewichtsverlust zwischen Si 60 und Si 100 noch ca. 0.13; bei der Versuchstemperatur 120°C hatten zu derselben Zeit bereits beide Substanzen den Endwert erreicht.

Die bezogenen Gewichtsverlustkurven der Zementsteine mit unterschiedlicher Probenform sowie der Mörtel- und Betonproben mit gleichem Bindemittel sind in je einem Bild zusammengestellt.

Die Gewichtsverlustkurven der verschiedenen Materialien (Zementstein, Mörtel, Beton) zeigen im Anfangsstadium und nach erfolgter Aufheizung kein einheitliches Verhalten. Ebenso gibt es deutliche Unterschiede bei den Proben gleichen Materials mit unterschiedlichem Zerkleinerungsgrad (gebrochene bzw. kompakte Zementsteinproben). So zeigt der Gewichtsverlust des kompakten Zementsteinbohrkerns einen nur flachen Anstieg, während der Gewichtsverlust des gebrochenen Materials sehr steil ansteigt. Die Steigungen der Mörtel- und Betonkurven liegen zwischen den Werten der Zementsteinproben.

Die Endwerte der relativen Gewichtsverlustkurven aller Proben liegen in

einen engen Streubereich, so daß sich keine für einzelne Proben signifikante Unterschiede feststellen lassen. Bei den Mörtel- und Betonproben muß dabei berücksichtigt werden, daß in den kleinen Probekörpern der Zementsteinanteil unter Umständen stark streuen und dadurch der Endwert des Gewichtsverlusts beeinflusst werden kann. Die relativen Gewichtsverluste nach 600 min bei Aufheizung auf 95°C und 120°C sind für alle Proben in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

Tabelle 3.2: Relative Gewichtsverluste 600 min nach Erreichen der Versuchstemperatur, bezogen auf den Gewichtsverlust bei 95°C.

Probenbezeichnung	Versuchstemperatur	
	95°C	120°C
Si 60	0.92	1.00
Si 100	1.00	1.00
Z2 Bruchm.	0.47	0.48
Z2	0.39	0.46
M	0.44	0.43
NB3	0.42	0.40
ZH1 (gebrochen)	0.46	0.44
ZH1 (kompakt)	0.43	0.45
MH	0.45	0.45

Der Einfluß der Überschreitung des Siedepunktes kann durch Vergleich der 95°C mit den 120°C-Kurven abgeschätzt werden: Bei 120°C erreichen bei allen Proben die Gewichtsverluste schneller ihren Endwert. Der Unterschied der Endwerte liegt innerhalb des oben beschriebenen Streubereichs. Eine Überschreitung des Siedepunkts beschleunigt zwar den Ausdampfvorgang, führt aber zu keiner deutlichen Erhöhung der Ausdampfmenge.

Die relativen Gewichtsverluste der Zementstein-, Mörtel- und Betonproben liegen alle im Bereich um 0.5, d.h. nur etwa die Hälfte des Gesamtwassers wird bei Temperaturen um 100°C ausgedampft. Die andere Hälfte ist chemisch gebunden und wird erst bei höheren Temperaturen frei.

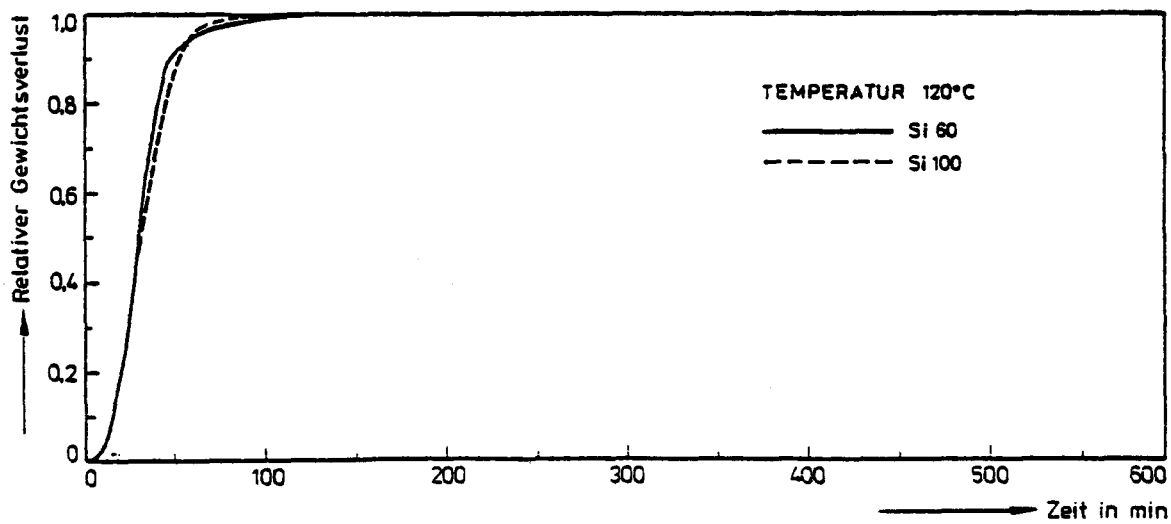


Bild 3.11 Relative Gewichtsverluste von Licrosorb Si 60 und Si 100 bei einer konstanten Temperatur von 120°C in Abhängigkeit von der Zeit

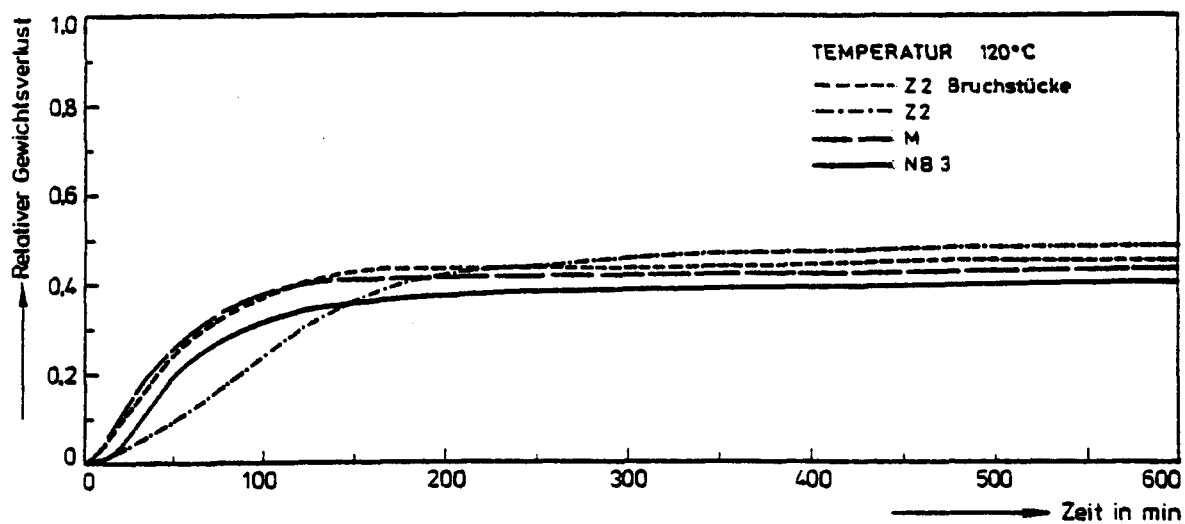


Bild 3.12 Relative Gewichtsverluste von Portlandzementstein, portlandzementgebundenem Mörtel und Beton bei einer konstanten Temperatur von 120°C in Abhängigkeit von der Zeit

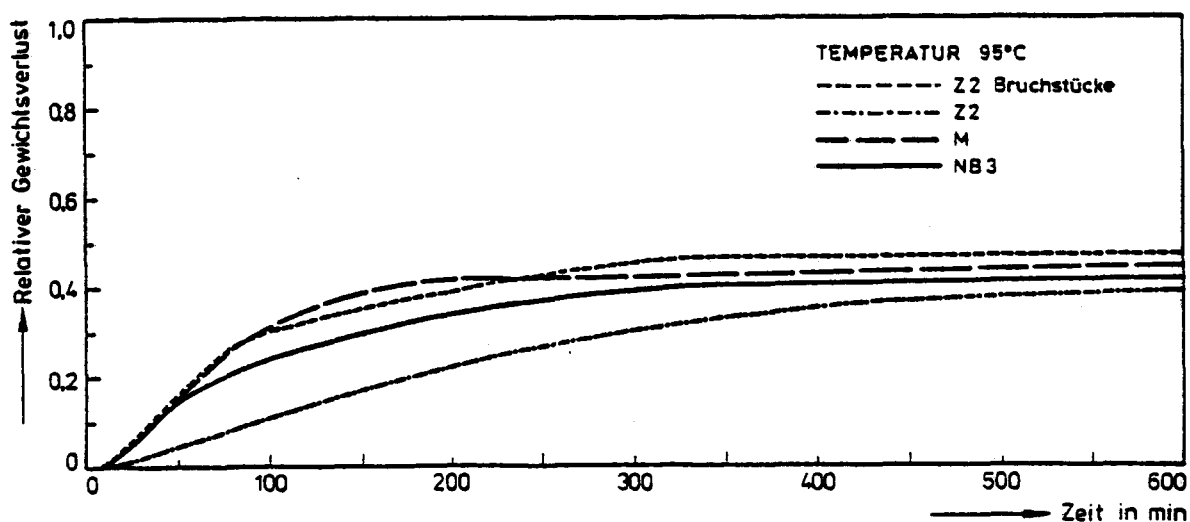


Bild 3.9 Relative Gewichtsverluste von Portlandzementstein, Po^{portland-}zementgebundenem Mörtel und Beton bei einer konstanten Temperatur von 95°C in Abhängigkeit von der Zeit

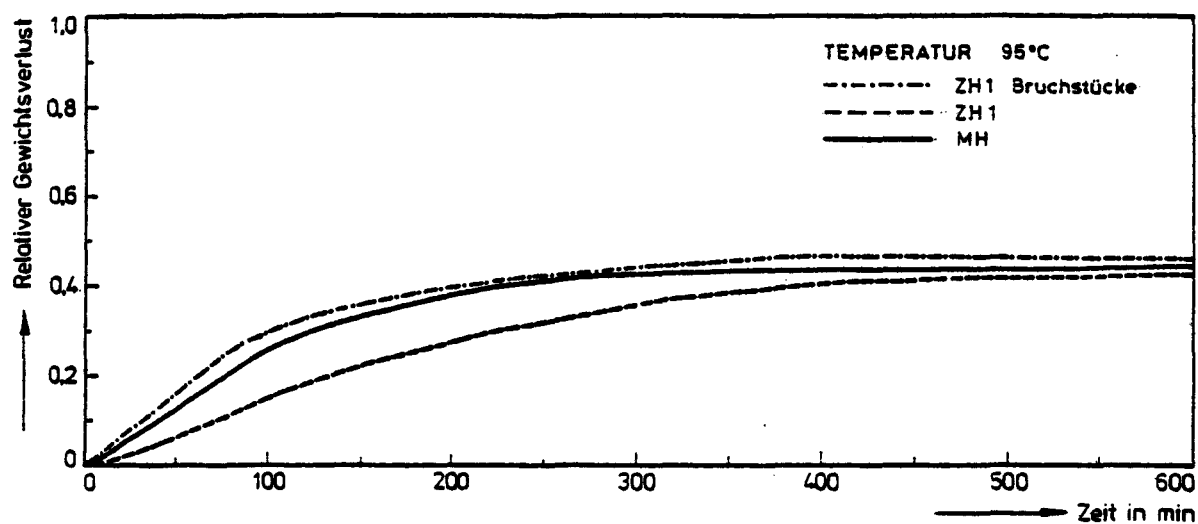


Bild 3.10 Relative Gewichtsverluste von Hochofenzementstein und hoch- ofenzementgebundenem Mörtel bei einer konstanten Temperatur von 95°C in Abhängigkeit von der Zeit

3.4 Differentieller Gewichtsverlust bei Aufheizung bis $T = 950^{\circ}\text{C}$

Auf den Bildern 3.14 bis 3.16 sind die differentiellen Gewichtsverluste der Modellsubstanzen und der Proben mit Portlandzement und Hochofenzement als Bindemittel dargestellt. Die differentiellen Kurven wurden aus den integralen Gewichtsverlustkurven berechnet, die vorher durch kubische Splines approximiert worden waren. Die Temperaturen, bei denen Kurvermaxima auftraten, sind in Tabelle 3.3 zusammengestellt.

Tabelle 3.3: Temperaturen der maximalen Ausdampfraten bei einer Aufheizung mit 5 K/min.

Probenbezeichnung	1.Maximum	2.Maximum
Si 60	95°C	-
Si 100	100°C	-
Z2' (gebr.)	125°C	475°C
Z2	190°C	490°C
M	155°C	460°C
NB3	140°C	460°C
ZH1' (gebr.)	140°C	455°C
ZH1	165°C	465°C
MH	160°C	-

Die Lage der Maxima macht deutlich, wie das Ausdampfen durch die unterschiedlichen Transportwege in den Proben beeinflusst wird. Bei gebrochenem Zementstein liegen für den Wasserdampf erheblich kürzere Transportwege zur Oberfläche vor als in den kompakteren Bohrkernen. Die Maxima der Ausdampfrate sind entsprechend verschoben (vgl. auch Bild 3.15 und 3.16). Die Proben aus Mörtel und Beton zeigen Maxima in der Ausdampfrate bei Temperaturen, die zwischen denen des gebrochenen Zementsteins und der Bohrkern liegen. Die Kontaktzone zwischen Zuschlag und Zementstein in Mörtel und Beton mit einer Porosität, die einen größeren mittleren Radius besitzt als der Zementstein (siehe Kap.2), erleichtert den Transport der Wasserdampfmoleküle zur Probenoberfläche.

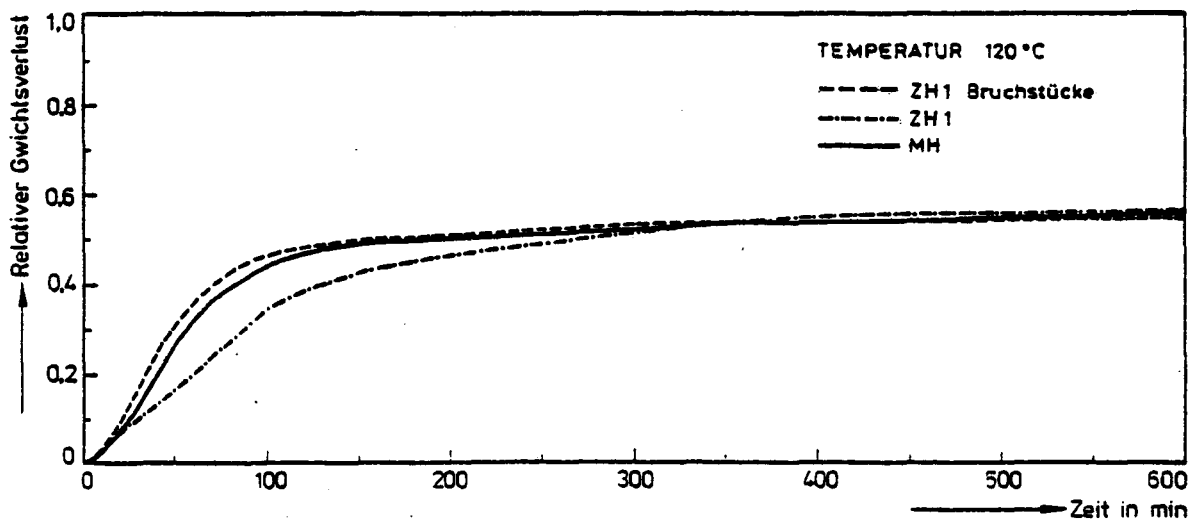


Bild 3.13 Relative Gewichtsverluste von Hochofenzementstein und hoch-ofenzementgebundenem Mörtel bei einer konstanten Temperatur von 120°C in Abhängigkeit von der Zeit

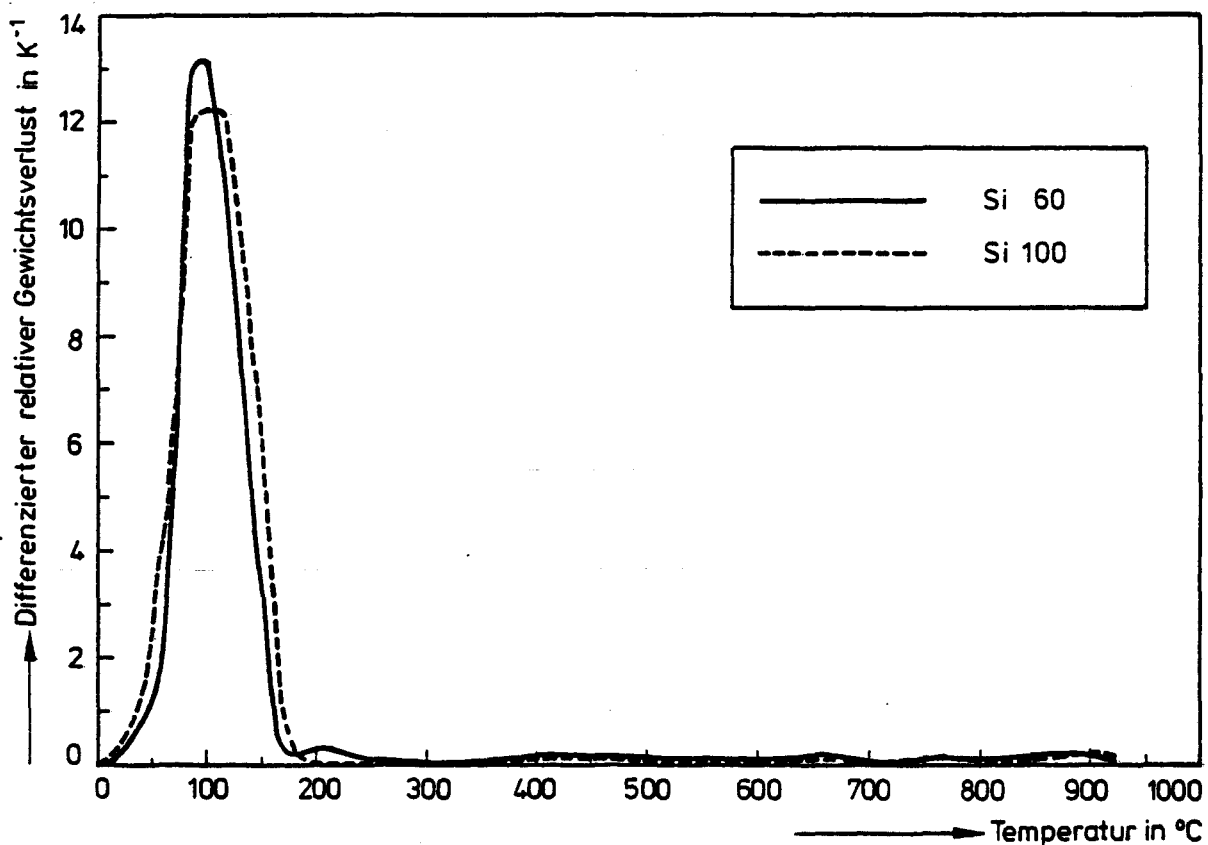


Bild 3.14 Differenzieller relativer Gewichtsverlust von Licrosorb Si 60 und Si 100 bei Aufheizung bis 950°C mit 5K/min

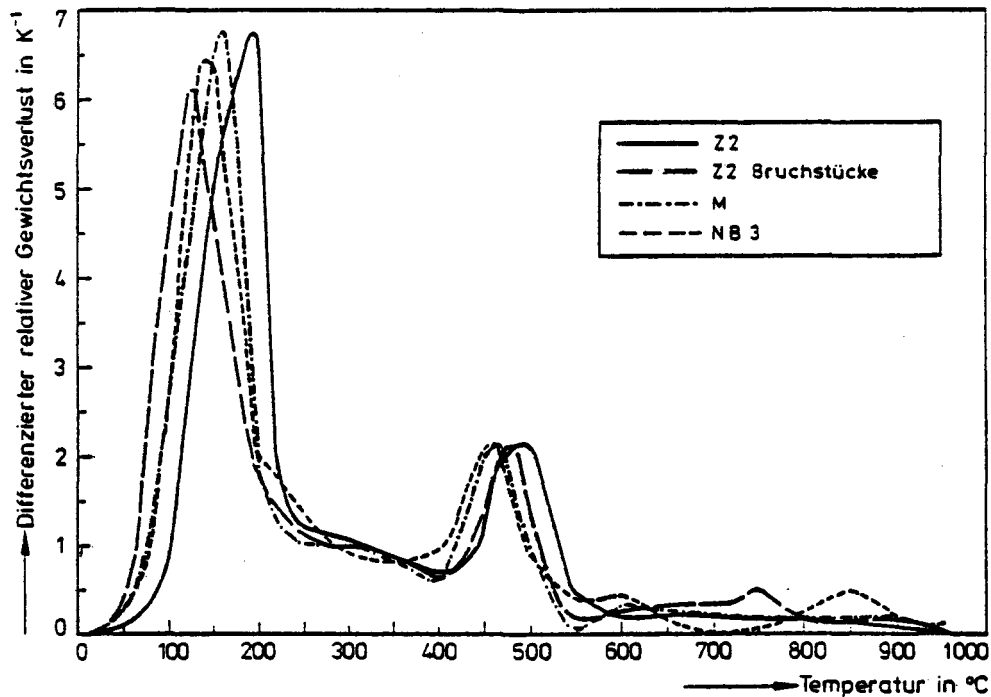


Bild 3.15 Differentielle relative Gewichtsverluste von Portlandzementstein, portlandzementgebundenem Mörtel und Beton bei Aufheizung bis 950°C mit 5K/min.

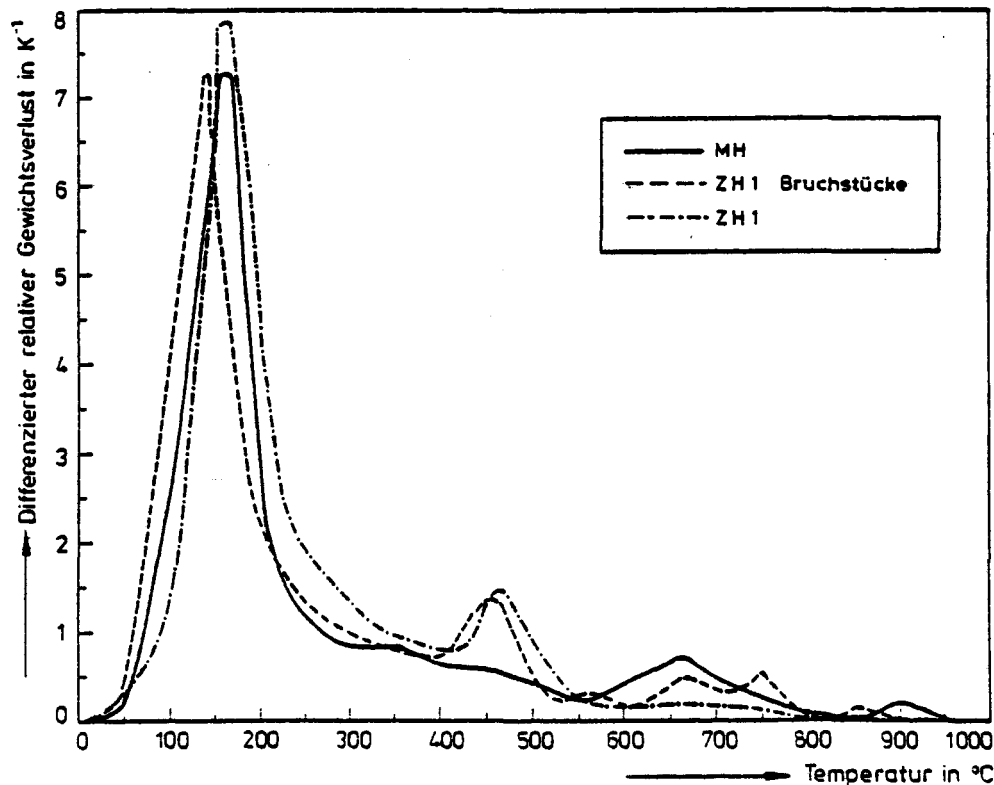


Bild 3.16 Differentielle relative Gewichtsverluste von Hochofenzementstein und hochofenzementgebundenem Mörtel bei Aufheizung bis 950°C mit 5K/min.

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1 Kelvingleichung und Dampfdruck von Wasser

Die Dampfdruckkurve des Wassers kann für viele Fälle mit ausreichender Genauigkeit durch folgenden mathematischen Ausdruck angenähert werden /76/

$$\lg p_D = \frac{a_2}{T} + a_1 \lg T + a_0 \quad (4.1)$$

mit $a_2 = -2529.65$

$a_1 = -2.38$

$a_0 = 12.93$

$$p_D = \exp \left\{ \ln 10 \left(\frac{a_2}{T} + a_1 \lg T + a_0 \right) \right\} \quad (4.1.1)$$

In engen Hohlräumen wirkt auf jede Flüssigkeit die sogenannte Kapillarkraft, wodurch der Dampfdruck der Flüssigkeit verändert wird. Dieser Zusammenhang wird durch die Kelvingleichung beschrieben /91/:

$$\ln \frac{p_D'}{p_D} = - \frac{2V\sigma}{R_0 T R_K} \cos \Theta \quad (4.2)$$

R_0 = allg. Gaskonstante

σ = Oberflächenspannung

R_K = Porenradius bei Annahme zylindrischer Porenstruktur

Θ = Benetzungswinkel

V = molares Volumen

T = Temperatur

$$p_D' = p_D e^{-\frac{2V\sigma}{R_0 T R_K} \cos \Theta} \quad (4.2.2)$$

Für $\Theta = 0^\circ$ und R_K in Å erhält man:

$$p_D' = p_D e^{-a_3'' \sigma(T) \frac{T^{-1}}{R_K}} \quad (4.2.2)$$

$$\text{mit } a_3'' = \frac{2V}{R_0} = 4.33 \left[\frac{\text{cm}^3 \text{K}}{\text{N}} \right]$$

Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung wird durch die folgende empirische Beziehung (Eötvös /92/) beschrieben:

$$\sigma(T) = -\text{const} (T - T_K + 6) \quad (4.3)$$

T_K = kritische Temperatur, bei der die Oberflächenspannung gleich Null wird.

Bei Temperaturen nahe der kritischen Temperatur weichen die experimentellen Werte von dem linearen Zusammenhang ab; die Kurve ist gekrümmt. Im Bereich 300 bis 500 K kann die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von Wasser mit ausreichender Genauigkeit durch folgende Beziehung angenähert werden:

$$\sigma(T) = \text{const}' T^{-0.82} \quad (4.3.1)$$

Die Kelvingleichung erhält für Wasser als Flüssigkeit durch Einsetzen von (4.3.1) die Form

$$p_D' = p_D e^{-a_3 \frac{T^{-1.82}}{R_K}} \quad (4.2.3)$$

$$a_3 = 3.27 \cdot 10^5 \text{ [K Å]}$$

Einsetzen von Gleichung (4.1.1) in (4.2.3) führt zu einem mathematischen Ausdruck, der den Zusammenhang zwischen Temperatur, Kapillarradius und dem Dampfdruck von Wasser beschreibt:

$$p_D' = \exp \left\{ \ln \left(10 \left(\frac{a_2}{T} + a_1 \lg T + a_0 \right) - a_3 \frac{T^{-1.82}}{R_K} \right) \right\} \quad (4.4)$$

Konstanten a_0 bis a_3 wie unter (4.1) und (4.2.3).

Die Siedetemperatur einer Flüssigkeit wird bestimmt durch den Punkt, an dem der Dampfdruck gleich dem herrschenden Außendruck ist:

$$p_D''|_{T_S} = p_A$$

$$p_A = \exp \left\{ \ln 10 \left(\frac{a_2}{T_S} + a_1 \lg T_S + a_0 \right) - a_3 \frac{T_S^{-1.82}}{R_K} \right\} \quad (4.4.1)$$

T_S = Siedetemperatur in $^{\circ}\text{C}$

R_K = Porenradius in \AA

p_A = Außendruck in bar

Auf Grundlage dieser Gleichung wurde für einen Außendruck von $p_A = 1$ bar die Siedetemperatur von Wasser in Abhängigkeit vom Kapillarradius bestimmt und in Bild 4.1 aufgetragen.

Aus dem Bild 4.1 ist zu erkennen, daß eine Siedetemperaturerhöhung für Wasser erst in Poren mit einem Radius < 20 nm auftritt. Die Temperaturerhöhung erreicht in Poren mit einem Radius von 1 nm nur 18 K. Für das Ausdampfen von Wasser aus Festkörpern bedeutet das, daß selbst in Festkörpern, deren häufigster Porenradius unter 10 nm liegt, der Effekt der Erhöhung der Siedetemperatur durch Kapillarkräfte das Ausdampfen nicht bedeutend vermindern kann.

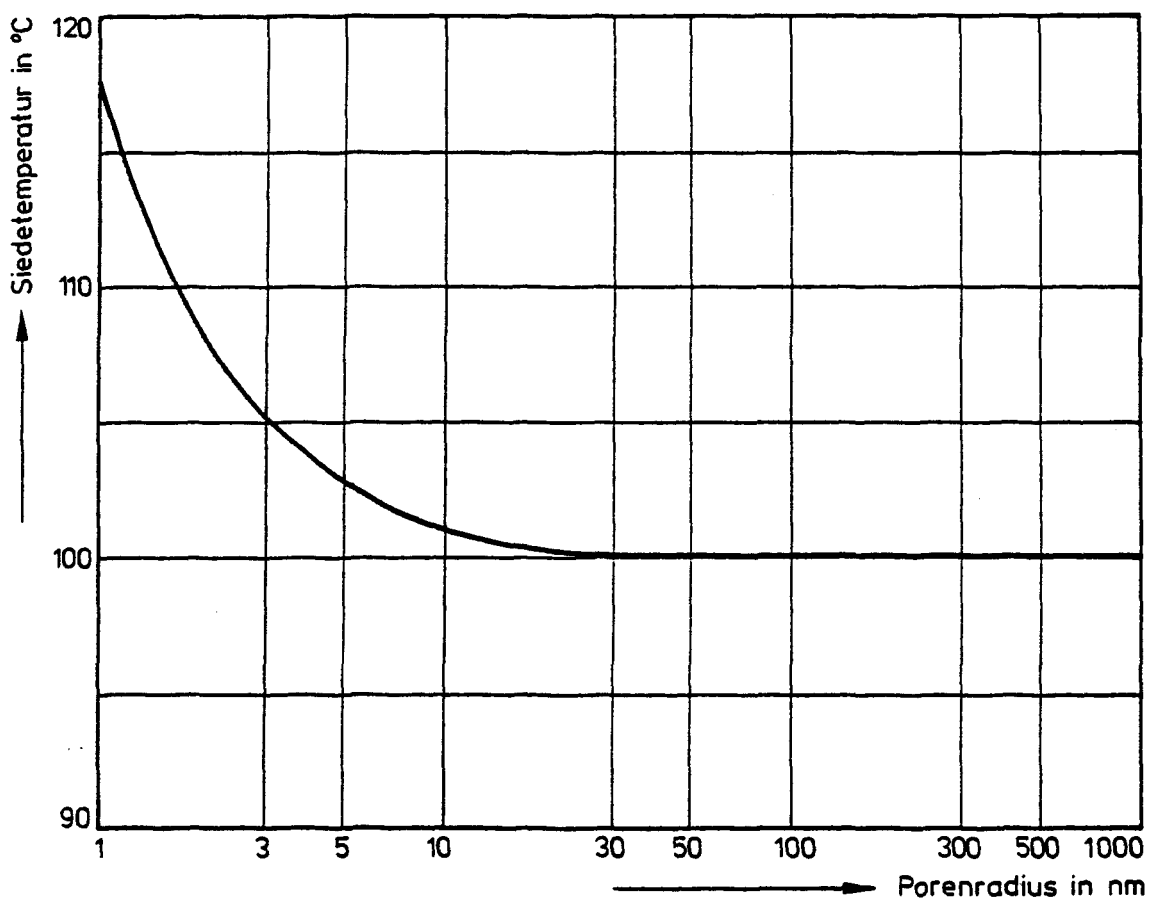


Bild 4.1 Siedetemperatur von Wasser in Poren in Abhängigkeit vom Porenradius, berechnet aus der Kelvingleichung für einen Außendruck von $p_A = 1$ bar.

4.2 Diskussion des Ausdampfverhaltens der Modellsubstanzen mit nur einer Porenklasse unter Berücksichtigung der Kelvingleichung

Die Ausdampfversuche an den beiden Modellsubstanzen Si 60 und Si 100 ergaben, daß die Gesamtgewichtsverluste – ermittelt aus den Ausdampfversuchen bei 95°C – bereits bei einer Temperatur von 120°C vollständig erreicht werden. Das adsorbierte Wasser ist in den Poren dieser Substanzen nur physikalisch gebunden und kann durch Ausheizen bei einer Temperatur knapp über dem Siedepunkt vollständig verdampft werden. Es setzt aber bereits bei Temperaturen weit unter dem Siedepunkt ein starkes Verdunsten des Wassers ein, wodurch bereits weit über 50% des Wassers freigesetzt werden.

Die Materialien Licrosorb Si 60 und Si 100 besitzen definierte Porenklassen in dem Porenradienbereich, in dem durch Kapillarkräfte eine Siedetemperaturerhöhung zu erwarten ist (vergl. Bild 4.1). Setzt man die durch Stickstoffsorptionsmessungen ermittelten häufigsten Porenradien in die Kelvingleichung ein (Si 60, $\bar{r} = 30 \text{ \AA}$; Si 100, $\bar{r} = 60 \text{ \AA}$), so erhält man Siedetemperaturen von:

- $T_s(\text{Si 60}) \approx 105^\circ\text{C}$
- $T_s(\text{Si 100}) \approx 102^\circ\text{C}$

Die Ausdampfversuche bei den konstanten Temperaturen $T = 95^\circ\text{C}$ und $T = 120^\circ\text{C}$ zeigen die Auswirkungen der unterschiedlichen Siedetemperaturen bei Si 60 und Si 100. Bei der Temperatur von 120°C, die bei beiden Substanzen über der Siedetemperatur entsprechend der Kelvingleichung liegt, erreichen Si 60 und Si 100 bereits nach 150 min den Endwert des relativen Gewichtsverlustes. Bei der Temperatur von 95°C, die unter den Siedepunkten liegt, hat zwar das Si 100 nach 200 min den relativen Gewichtsverlust von 1.0 erreicht, jedoch liegt das Si 60 erst bei einem Wert von $\Delta G / \Delta \bar{G} = 0.88$ und nähert sich nur asymptotisch dem Wert 1.0. Das deutlich verlangsamte Ausdampfverhalten des Si 60 bei $T = 95^\circ\text{C}$ ist dem etwas höheren Siedepunkt in dieser Substanz zuzuordnen. Quantitativ betrachtet ist der Effekt jedoch vernachlässigbar, da er zu einem verzögerten Ausdampfen von nur ca. 10% des Gesamtwassers führt. Bis zu 90% des adsorbierten Wassers werden auch schon bei einer Temperatur von 95°C, d.h. unterhalb des Siedepunktes, verdunstet.

4.3 Diskussion des Ausdampfverhaltens von Zementstein, Mörtel und Beton mit verschiedenen Bindemitteln unter Berücksichtigung der Kelvingleichung

Ein Vergleich der Gewichtsverluste der Proben mit gleichem Bindemittel ergibt für Portlandzement (Serien Z2, M, NB3), daß der Gewichtsverlust des Betons bei 950°C ca. 22% und der des Mörtels ca. 32% des Gewichtsverlusts des reinen Zementsteins beträgt. Diese Prozentzahlen entsprechen dem jeweiligen Zementgehalt (Mörtel M ca. 33 Gew.-%; Beton NB3 ca. 22 Gew.-%; vergl. Tab.2.1). Bei Hochofenzement als Bindemittel liegen die Verhältnisse ähnlich: Der Gewichtsverlust des hochofenzementgebundenen Mörtels bei 950°C beträgt 33%, sein Zementgehalt 33 Gew.-%. Es kann daraus gefolgert werden, daß die Menge des aus Mörtel und Beton freiwerdenden Wassers fast ausschließlich durch die Zementsteinphase, d.h. den Zementsteingehalt, bestimmt wird.

Im Vergleich zu den Modellsubstanzen zeigt das Ausdampfverhalten von Zementstein, Mörtel und Beton im wesentlichen den Unterschied, daß der Gesamtwasserverlust nicht nur im Bereich 100°C – 200°C erfolgt. Das Wasser wird in drei groben Stufen abgegeben:

- im Bereich $\approx 100^{\circ}\text{C}$,
- im Bereich $\approx 450^{\circ}\text{C}$,
- im Bereich $\approx 700^{\circ}\text{C}$.

Das Ausdampfen im Bereich des Phasenübergangs des Wassers ($\approx 100^{\circ}\text{C}$) ist dem Ausdampfverhalten der Modellsubstanzen vergleichbar. Die dort ausdampfende Wassermenge liegt physikalisch gebunden vor. Nur in diesem Bereich kann die Kelvingleichung einen Einfluß auf den Ausdampfvorgang haben. Das übrige Wasser liegt chemisch gebunden vor und kann nur bei höheren Temperaturen durch Zersetzen der entsprechenden Hydratphasen freigesetzt werden. Das bedeutet, daß hier die Höhe der Bindungsenergie den Ausdampfvorgang bestimmt.

Entsprechend der Art der Wasserbindung wird bei der Entwässerung um 100°C die Struktur des Zementsteins kaum verändert; während die Zersetzung von Hydraten (i.w. die Portlanditumwandlung bei 450°C und der Zerfall von CSH-Phasen ab ca. 700°C) zu einer starken Strukturvergröße-

rung bis hin zu Strukturzerstörungen führt. Insbesondere vergrößern sich Porenvolumen und häufigster Poreradius bei diesen Entwässerungen deutlich, Festigkeitsverluste treten ebenfalls auf /93/.

Für Portlandzementstein und Hochofenzementstein wurden bei 150°C häufigste Porenradien von ca. 60 nm ermittelt. Dieser Porenbereich wird dem Kapillarporensystem des jeweiligen Zementsteins zugeordnet. Aus der Berechnung der Kelvingleichung für Wasser (vergl. 4.1) ergibt sich, daß in diesem Porenradienbereich keine Erhöhung der Siedetemperatur zu erwarten ist (vergl. Bild 4.1). Entsprechend zeigen sich sowohl beim Portlandzement- als auch beim Hochofenzementstein keine nennenswerten Unterschiede zwischen der bei konstant 95°C und konstant 120°C ausgedampften Wassermenge. Eine Beeinflussung des Ausdampfvorganges durch Kapillarkräfte entsprechend der Kelvingleichung läßt sich weder für portlandzement- noch für hochofenzementgebundene Proben feststellen.

5. Zusammenfassung

Es wurden experimentelle Untersuchungen zur Klärung der im Beton im Bereich des Phasenübergangs (flüssig-gasförmig) und bei hohen Temperaturen ablaufenden Transportphänomene durchgeführt. Dazu wurde an einer ausgewählten Serie von Proben die Porenstruktur bestimmt sowie das Ausdampfverhalten bei Temperaturerhöhung untersucht.

Als Probermaterial fanden zwei Modellsubstanzen mit nur einer scharf begrenzten Porenklasse, sowie Zementpasten, Mörtel und Beton mit Portland- und Hochofenzement als Bindemittel Verwendung.

Zur Porenstrukturanalyse wurden einander ergänzend die Quecksilberporosimetrie und das Stickstoffsorptionsverfahren eingesetzt. Die Messungen ergaben bei den Modellsubstanzen scharf begrenzte Porenradienverteilungen mit häufigsten Porenradien bei 3 nm bzw. 6 nm, die auch noch bei höheren Temperaturen stabil bleiben. Die Zementsteine aus Portland- und Hochofenzement unterscheiden sich untereinander nur wenig; die Porenradienverteilungen haben einen häufigsten Radius von ca. 60 nm. Bei Temperaturbeanspruchung über 450°C setzt eine Strukturvergrößerung durch die Zersetzung von Hydraten ein. Das Porenvolumen nimmt zu; ab ca. 600°C vergrößert sich auch der häufigste Radius.

Die Mörtel- und Betonproben zeigen im Gegensatz zu den Zementsteinen nicht nur ein Porensystem. Es liegen vielmehr zwei verschiedene, einander durchdringende Porensysteme mit häufigsten Radien bei ca. 60 nm und 1 µm vor. Das erste Porensystem (Peaklage bei ca. 60 nm) konnte der Porosität der Zementsteinsmatrix zugeordnet werden; das zweite (Peaklage bei ca. 1 µm) wird durch Haft-, Matrix- und Verbundrisse verursacht. Unterschiede zwischen Mörtel und Beton liegen im Bereich des zweiten Maximums, weil die Ausbildung von Kontaktzonen zwischen Zuschlag- und Zementsteinsmatrix durch die Korngröße der Zuschläge beeinflusst wird. Beim Mörtel mit Hochofenzement als Bindemittel konnte im feinen Porenbereich eine etwas höhere Porosität festgestellt werden. Nach Temperaturbelastungen verändert sich der Peak der Zementsteinsmatrix in ähnlicher Weise wie beim reinen Zementstein; das Maximum der Kontaktzonenporosität vergrößert sich in Volumen und häufigstem Radius stetig. Durch thermische Inkompatibilitäten und das austretende Wasser entstehen mit zunehmender Temperatur Risse in den Mörtel- und

Betonproben.

Für die thermogravimetrischen Messungen wurde eine als Sonderanfertigung gebaute Großthermowaage eingesetzt, mit der Proben bis zu einem Maximalgewicht von 250 g ausgemessen werden können. Es wurden Ausdampfversuche bis zu einer Temperatur von $T = 950^{\circ}\text{C}$ bei zwei unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten durchgeführt, sowie Ausdampfversuche bei konstanten Endtemperaturen von 95°C und 120°C . Die Gewichtsverluste bei 950°C wurden zur Normierung der anderen Meßwerte verwendet.

Die Modellsubstanzen verlieren ihr gesamtes Wasser bereits bei Temperaturen von ca. 100°C . Zementstein, Mörtel und Beton zeigen im wesentlichen drei Temperaturbereiche (ca. 100°C , 450°C , 700°C), in denen vermehrt Wasser ausgedampft wird. Die Endwerte der Gewichtsverluste von Mörtel und Beton werden durch deren Zementgehalt bestimmt. Dies zeigt sich darin, daß die Gewichtsverluste in etwa übereinstimmen, wenn sie auf den jeweiligen Zementgehalt normiert werden. Durch hohe Aufheizgeschwindigkeiten wurden in den Proben zwar höhere Temperaturgradienten erzeugt, der Ausdampfvorgang wird dadurch jedoch nicht meßbar beeinflusst.

Der Bereich des Phasenübergangs wurde durch Ausdampfversuche bei konstanten Endtemperaturen von 95°C und 120°C gesondert untersucht. Durch Vergleich der nach 600 min erreichten bezogenen Gewichtsverluste bei 95°C und 120°C läßt sich der Einfluß der Siedepunktsüberschreitung abschätzen. Die Modellsubstanz Si 60 zeigt dabei als einziges Probermaterial diesen Einfluß auf das Ausdampfverhalten. Bei 95°C ist die ausgedampfte Menge nach 600 min noch etwa 10% niedriger als bei 120°C . Zementstein, Mörtel und Beton verlieren bei Temperaturen um 100°C etwa die Hälfte ihres Wassers. Die andere Hälfte ist chemisch gebunden und wird entsprechend der jeweiligen Bindungsenergie erst bei höheren Temperaturen durch Zersetzen der Hydratphasen frei. Dabei vollzieht sich eine irreversible Strukturzerstörung, die durch eine Zunahme des Porenvolumens und des häufigsten Porenradius der Zementsteinmatrix gekennzeichnet ist.

Die Gewichtsverlustkurven bei Aufheizung auf 950°C wurden differenziert und die Lagen der Maxima bestimmt. Bei den Zementsteinen ist die Lage des ersten Maximums stark von der Probekörperform abhängig. Aus gebrochenem Material verdampft das Wasser leichter als aus kompakten Bohrkernen, da

die Transportwege zur Oberfläche kürzer sind. Mörtel und Beton verhalten sich beim Ausdampfen deutlich günstiger als reiner Zementstein mit gleichen Probekörperabmessungen, weil die Porosität der Kontaktzone, die einen erheblich größeren häufigsten Radius besitzt als der Zementstein, den Transport der Wasserdampfmoleküle zur Probenoberfläche erleichtert.

Aus der Dampfdruckkurve von Wasser und der Kelvingleichung wurde eine Formel abgeleitet, mit der die Siedetemperatur von Wasser in Abhängigkeit vom Porenradius für einen vorgegebenen Außendruck von 1 bar berechnet wurde. In Poren mit einem Radius kleiner als 20 nm tritt erst eine merkliche Siedetemperaturerhöhung auf. Der Effekt ist jedoch sehr gering; bei Poren mit einem Radius von 1 nm ist nur eine Temperaturerhöhung von $\Delta T_s = 18 \text{ K}$ zu erwarten. Entsprechend wurde eine leichte Verzögerung des Ausdampfvorgangs bei 95°C nur an der Modellsubstanz mit dem kleinen häufigsten Radius von 3 nm (Si 60) beobachtet. Eine Beeinflussung des Ausdampfvorgangs durch Kapillarkräfte in engen Poren konnte für Zementstein, Mörtel und Beton nicht festgestellt werden.

6. Schrifttum

- /1/ Eibl, J.; Waubke, N.V.; Klingsch, W.; Schneider, U.; Rieche, G.: Spannbeton-Reaktordruckbehälter. Studie zur Erfassung spezieller Betoneigenschaften im Reaktordruckbehälterbau, DAfStB, Heft 237, Berlin 1977.
- /2/ Glover, G.M.; Raask, E.: Water Diffusion and Microstructure of Hydrated Cement Paste, Matériaux et Constructions, Vol. 5, No. 29, pp 315 - 322.
- /3/ Hilsdorf, H.K.: The Water Content of Hardened Concrete. University of Illinois, Report No. DASA - 1875, Urbana 1967.
- /4/ Hilsdorf, H.K.: Moisture Migration in Concrete. Paper presented at the International Conference on "Frontiers in Research and Practice in Plain Concrete". Allerton House, Monticello, Illinois, Sept. 1970.
- /5/ Hilsdorf, H.K.: Austrocknung und Schwinden von Beton. In: Knittel, G.; Kupfer, H. (Hrsg.): Stahlbetonbau - Berichte aus Forschung und Praxis - Hubert Rüsche gewidmete Festschrift, Berlin-München, 1969.
- /6/ Rostasy, F.S.: Zur Theorie der Austrocknung und des Schwindens zementgebundener Massen. Zement-Kalk-Gips, Nr. 3, S. 93 - 103, 1960.
- /7/ Vassilou, B.; White, J.: Vapor Pressure-Capillarity Relationships in Clays and their Application to Certain Aspects of Drying. Transactions of the British Ceramic Society, 47, pp 351 - 378, 1948.
- /8/ Yuan, R.L.; Hilsdorf, H.K.; Kesler, C.E.: Effect of Temperature on the Drying of Concrete. Dept. of Theor. and Appl. Mechanics, University of Illinois, TAM Report No. 316, 1968.
- /9/ Powers, T.C.; Brownyard, T.L.: Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. Research Laboratories of Portland Cement Association, Bulletin 22, Chicago 1948.
- /10/ Powers, T.C.: The Non-evaporable Water Content of Hardened Portland

- Cement Paste - Its Significance for Concrete Research and its Methods of Determination. ASTM Bulletin, No. 158, pp 68 - 76, May 1949.
- /11/ Schneider, U.; Diederichs, U.: Physikalische Eigenschaften von Beton von 20°C bis zum Schmelzen. Betonwerk & Fertigteil-Technik, 47, Heft 3, S. 141 - 149, Heft 4, S. 223 - 230, 1981.
- /12/ Powers, T.C.: Physical Properties of Cement Paste, Proceedings of the 4th International Symposium on the Chem. of Cements, Vol. II, pp 577 - 609, Washington 1960.
- /13/ Nilsson, L.-O.: Hygroskopische Moisture in Concrete - Drying, Measurements and Related Material Properties. Report TVBM-1003, Division of Building Materials, Lund Institute of Technology, Lund, Sweden, 1980.
- /14/ Waubke, N.V.: Versuche zur Feuchteverteilung in austrocknenden massigen Schwerbetonbauteilen. Vortrag auf der Konferenz "Frontiers in Research and Practice in Plain Concrete" in Urbana, Illinois, 8. - 11. Sept. 1970.
- /15/ Wittmann, F.H.: Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties. Proceedings of a Conference, University of Sheffield, Cement and Concrete Assn., pp 96 - 117, 1976.
- /16/ Kießl, K.; Gertis, K.: Feuchtetransport in Baustoffen - Eine Literaturauswertung zur rechnerischen Erfassung hygrischer Transportphänomene. Universität Essen, Forschungsberichte aus dem Bauwesen, Nr. 13, 1980.
- /17/ Kießl, K.; Gertis, K.: Nichtisothermer Feuchtetransport in dickwandigen Betonbauteilen von Reaktorbehältern. Schriftenreihe des DAFStb, Heft 280, S. 3 - 19, Berlin 1977.
- /18/ Bazant, Z.P.: Constitutive Equation for Concrete and Shrinkage Based on Thermodynamics of Multiphase Systems. Matériaux et Constructions, Vol. 3, No. 13, 1970.
- /19/ Bazant, Z.P.; Najjar, L.J.: Drying of Concrete as a Nonlinear Diffu-

sion Problem. Cement and Concrete Research, Vol. 1, pp. 461 - 473, N.Y., 1971.

/20/ Bazant, Z.P.; Najjar, L.J.: Nonlinear Water Diffusion in Nonsaturated Concrete. Matériaux et Constructions, Vol. 5, No. 25, pp. 3 - 19, 1970.

/21/ Beck, J.V.; Knight, R.L.: User Manual for USINT - A Program for Calculating Heat and Mass Transfer in Concrete Subjected to High Heat Fluxes. Report SAND 79-1694-R7, Sandia Laboratories, Albuquerque, NM, May 1980.

/22/ Bennet, J.; Claesson, J.; Thelandersson, S.: Calculation of Temperature, Moisture and Pressure Distributions in Concrete Exposed to Fire. Department of Mathematical Physics, Division of Structural Mechanics, Lund Institute of Technology, Lund, Sweden, 1976.

/23/ Chapman, D.A.; England, G.L.: Effect of Moisture Migration on Shrinkage, Pore Pressure and Other Concrete Properties. Transactions of the 4th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Volume H 5/3, 1977.

/24/ Dayan, A.; Gluekler, E.L.: Heat and Mass Transfer Behind a Heated Reactor Cell Liner. Transactions of the American Nuclear Society, No. 26, 1977.

/25/ Dayan, A.; Gluekler, E.L.: Heat and Mass Transfer During the Drying of a Planar Concrete Structure. Transactions of the 6th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Vol. H 1/7, Paris 1981.

/26/ De Groot, S.R.: Thermodynamics of Irreversible Processes. North Holland Pub. Co., 1952.

/27/ England, G.L.; Sharp, T.J.: Migration of Moisture and Pore Pressure in Heated Concrete. Proceedings of the 1th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Vol. H 2/4, 1971.

- /28/ England, G.L.; Ross, A.D.: Shrinkage, Moisture and Pore Pressure in Heated Concrete. International Seminar on Concrete for Nuclear Reactors, Berlin 1970, American Concrete Institute, Pub. No. 34.
- /29/ England, G.L.; Skipper, M.E.: On the Prediction of Moisture Movement in Heated Concrete. Transactions of the 5th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Vol. H, Paper H/6, Berlin 1979.
- /30/ Gluekler, E.L.; Dayan, A.; Hayes, F.; Kline, C.T.: Transient Containment Response and Inherent Retention Capability. Int. J. Nuclear Engineering and Design, Vol. 42, 1977.
- /31/ Gluekler, E.L.; Dayan, A.: Concrete Failure Modes at Elevated Temperatures. Proceedings of the 3rd Post Accident Heat Removal "Information Exchange", Argonne National Laboratory, Illinois, Nov. 2nd - 4th 1977, ANL-Report: ANL-78-10, 1977.
- /32/ Gluekler, E.L.: Local Thermal and Structural Behaviour of Concrete at Elevated Temperatures. Transactions of the 5th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Berlin 1979.
- /33/ Göhring, C.; Riedel, W.: Gasdurchlässigkeit von Betonen und ihr Einfluß auf die Korrosionsbeständigkeit in Salzlösungen. Wiss. Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 21. Jahrgang, Heft 2, S. 143 - 149, 1974.
- /34/ Hancox, N.L.: An Electrical Measurement of the Effective Cross-sectional Area for Conduction or Flow Processes in Cement Paste. Magazine of Concrete Research, Vol. 20, No. 64, pp 171 - 176, Sept. 1968.
- /35/ Hancox, N.L.: A Note on the Form of the Rate of Drying Curve for Cement Paste and its Use in Analysing the Drying Behavior of this Material. RILEM Bulletin No. 36, pp 197 - 201, Paris, Sept. 1967.
- /36/ Hamathy, T.Z.: Simultaneous Moisture and Heat Transfer in Porous Systems with Particular Reference to Drying. National Research Coun-

cil of Canada, Research Paper No. 407 of the Division of Building Research, Ottawa, July 1969.

- /37/ Hamathy, T.Z.: Simultaneous Moisture and Heat Transfer in Porous Systems with Particular Reference to Drying. Ind. & Engin. Chem. Fundamentals, 8, 1969.
- /38/ Hamathy, T.Z.: Moisture Sorption of Building Materials. NRC 9492, the Division of Building Research, National Research Council of Canada, 1967.
- /39/ Hamathy, T.Z.: Thermal Properties of Concrete at Elevated Temperatures. J. Mater. 5, No. 1, pp 47 - 74, 1970.
- /40/ Hamathy, T.Z.: Simultaner Feuchtigkeits- und Wärmetransport in porigen Systemen mit besonderem Hinweis auf Trocknung. Dissertation, Technische Hochschule Wien, 1967.
- /41/ Hornby, I.W.: Moisture Measurements in Mass Concrete. Conference on Prestressed Concrete Reactor Vessels and their Thermal Insulation, Nov. 18th - 20th, 1969.
- /42/ Hogen, O.A.; McCauley, H.J.; Marshall Jr, W.R.: Limitations of Diffusion Equation in Drying. Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 36, pp 183 - 210, 1940.
- /43/ Huang, C.L.D.: Multi-Phase Moisture Transfer in Porous Media Subjected to Temperature Gradient, Intl. J. Heat and Mass Transfer, Vol. 22, pp 1295 - 1307, 1979.
- /44/ Huang, C.L.D.: Multi-Phase Flow and Heat Transfer in Porous Media. Proceedings of the 2nd Multi-Phase Flow and Heat Transfer Symposium Workshop, Miami Beach, Florida, April 1979.
- /45/ Huang, C.L.D.; Siang, H.H.; Best, C.H.: Heat and Moisture Transfer in Concrete Slabs. Intl. J. Heat and Mass Transfer, Vol. 22, 1979.
- /46/ Huang, C.L.D.; Siang, H.H.; Best, C.H.: Energy and Mass Transfer in

Concrete Slabs. 8th U.S. National Congress of Applied Mechanics, University of California, Los Angeles, June 28 - 30, 1978.

- /47/ Huang, C.L.D.; Siang, H.H.; Kimmser, P.G.: Effects of Ambient Humidity on Moisture Transfer in Concrete Slabs. Transactions of the 6th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Vol. H, Paper H 1/8, Paris 1981.
- /48/ Huang, C.L.D.; Siang, H.H.; Kimmser, P.G.: Moisture Transfer in a Concrete Slab. Transactions of the 5th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Vol. H, Paper H 1/6, Berlin 1979.
- /49/ Hübner, R.: Feuchtetransport in thermisch hochbelastetem Beton. Bericht, Interatom, Bergisch-Gladbach, 1977.
- /50/ Hughes, B.P.; Lowe, I.R.G.; Walker, J.: The Diffusion of Water in Concrete at Temperatures between 50 and 95°C. Brit. J. Appl. Phys., Vol. 17, pp 1546 - 1552, 1966.
- /51/ Hundt, J.: Wärme- und Feuchtigkeitsleitung in Beton unter Einwirkung eines Temperaturgefälles. Schriftenreihe des DAfStb, Heft 256, Berlin 1975.
- /52/ Hundt, J.; Kantelberg, H.; Schimmelwitz, P.: Zur Wärme- und Feuchtigkeitsleitung in Beton. Schriftenreihe des DAfStb, Heft 280, Berlin 1977.
- /53/ Hundt, J.; Kantelberg, H.: Sorptionsuntersuchungen an Zementstein, Zementmörtel und Beton. Schriftenreihe des DAfStb, Heft 297, S. 25 - 39, Berlin 1978.
- /54/ Hundt, J.; Wagner, A.: Der Einfluß des Feuchtigkeitsgehalts und des Reifegrades auf die Wärmeleitfähigkeit von Beton. Schriftenreihe des DAfStb, Heft 297, S. 3 - 23, Berlin 1978.
- /55/ Kasperkiewicz, J.: Some Aspects of Water Diffusion Process in Concrete. Matériaux et Constructions, Vol. 5, No. 28, pp 209 - 214, 1972.

- /56/ Kießl, K.; Gertis, K.: Isothermer Feuchtetransport in porösen Baustoffen. In: Hygrische Transportphänomene in Baustoffen. Schriftenreihe des DAfStb, Heft 258, S.85 - 110, Berlin 1976.
- /57/ Knight, R.L.; Beck, J.V.: Model and Computer Code for Energy and Mass Transport in Decomposing Concrete and Related Materials. American Nuclear Society, International Meeting on Fast Breeder Safety Technology, Seattle, Washington, Aug. 19 - 23, 1979.
- /58/ Kordina, K.; Schneider, U.: Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit des Konstruktionsbetons "2.3" für den SNR-Kalkar. Untersuchungsbericht Nr. 76/11 534 - Schn/Schr - des Instituts für Baustoffkunde und Stahlbetonbau der Technischen Universität Braunschweig, 1976.
- /59/ Kordina, K.; Schneider, U.: Moisture Transport and Vapor Release of Concrete Structures at Temperatures 100°C, Transactions of the 5th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Vol. H, Paper H 1/5, Berlin 1979.
- /60/ Kordina, K.; Schneider, U.: Über die Wasserdampffreisetzung aus den thermisch belasteten Betonstrukturen des Containments des Kernkraftwerks SNR-Kalkar. Gutachterliche Stellungnahme Nr. I 78/6389 - Schn/ba -, Braunschweig, 1978.
- /61/ Kordina, K.; Schneider, U.: Über ein Verfahren zur Ermittlung der Wasserdampffreisetzung aus erwärmtem Beton des inneren Containments (Trockenfrontmodell) des Kernkraftwerks SNR-Kalkar. Gutachterliche Stellungnahme Nr. I 77/6121 - Schn/ba -, Braunschweig, 1977.
- /62/ Lenk, R.; Gellert, W. (Hrsg.): Brockhaus - ABC - Physik, Leipzig 1973.
- /63/ Lowe, I.R.G.; Hughes, B.P.; Walker, J.: The Diffusion of Water in Concrete at 30°C. Cement and Concrete Research. Vol. 1, pp 547 - 557, N.Y. 1971.
- /64/ Lycov, A.V.: Heat and Moisture Transfer in Capillary Porous Media. RILEM Bulletin No. 29, pp 99 - 106, Paris, Dez. 1965.

- /65/ Lycov, A.V.; Mikhaylov, Y.A.: Theory of Energy and Mass Transfer. N.Y. 1961.
- /66/ Missenard, A.: Recherches théorétiques et expérimentales sur la conductivité thermique des bétons. Ann. Inst. Techn. Bat. Trav. Publ., Vol. 18, Nr. 211/212, S. 949 - 967, 1965.
- /67/ Pihlajavaara, S.E.: On the Main Features and Methods of Investigation of Drying and Related Phenomena in Concrete. Diss. Univ. Helsinki 1965.
- /68/ Pihlajavaara, S.E.; Ranta, M.A.: A Theoretical Study on the Effect of Gravitation on Drying with Special Reference to Concrete - Two Solutions of the Diffusion-type Equation with a Gravitation Term. State Institute for Technical Research, Helsinki 1965.
- /69/ Pihlajavaara, S.E.; Tiusanen, K.: A Preliminary Study of Thermal Moisture Transfer in Concrete. Concrete for Nuclear Reactors, Vol. 2, American Concrete Institute Spec. Publ. No. 34, 1972.
- /70/ Postma, A.K.; McCormack, J.D.: Experimental and Theoretical Studies on Water and Gas Release from Heated Concrete. Proceedings of the 3rd Post Accident Heat Removal "Information Exchange", Argonne National Laboratory, Report ANL-78-10, Argonne, Illinois, Nov. 2 - 4, 1977.
- /71/ Postma, A.K.; McCormack, J.D.; Schur, J.A.: A Study of Water and Gas Release from Heated Concrete. Report TC-996, Hanford Engineering Development Laboratory, 1977.
- /72/ Riedel, W.; Göhring, C.: Porenverteilung in Zementsteinen und Permeabilitätsmessungen an Zementmörteln. Wissenschaftliche Z. der Hochschule für Architektur und Bauwesen in Weimar, 15. Jahrgang, Heft 6, S. 655 - 660, 1968.
- /73/ Rose, D.A.: Water Movement in Porous Materials. Brit. J. Appl. Phys., Vol. 14, pp 256 - 262 and 491 - 496, 1963.
- /74/ Sahota, M.S.; Pagini, P.J.: Heat and Mass Transfer in Porous Media

Subject to Fires. Int. J. Heat and Mass Transfer, 22, 1979.

- /75/ Schneider, U.; Diederichs, U.: HHT-Betonversuche - Zwischenprogramm Korrosion - Abschlußbericht über eine im Auftrage der HRB GmbH Mannheim durchgeführte Untersuchung. Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der Technischen Universität Braunschweig, 1979.
- /76/ Gerthsen, Kneser, Vogel: Lehrbuch der Physik, Springer Verlag Berlin, 1974.
- /77/ Schneider, U.; Diederichs, U.: Detection of Cracks by Mercury Penetration Measurements, in: Wittmann (Editor): Fracture Mechanics of Concrete, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1983.
- /78/ Auskern, A.; Horn, W.: Capillary porosity in hardened cement paste. J. of Testing and Evaluation 1, No. 1, pp. 74 - 79, 1973
- /79/ Drake, L.C.: Pore-size distribution in porous materials - application of high pressure mercury porosimeter to cracking catalysts. Ind. and Eng. Chem. 41, No. 4, pp. 780 - 785, 1949
- /80/ Diamond, S.; Dolch, W.L.: Generalized log-normal distribution of pore sizes in hydrated cement paste. J. Colloid and Interface Science 38, No. 1, 1972.
- /81/ Kroone, B.; Crook, D.N.: Studies of pore size distribution in mortars. Mag. Concr. Res. 13, No. 39, pp. 127 - 132, 1961; a 14, No. 40, pp. 43 - 46, 1962.
- /82/ Brakel, J. v.: Powder Technol. 29, pp. 1 - 208, 1981.
- /83/ Brunauer, S.; Emmett, P.; Teller, E.: Journal Am. Chem. Soc. 60, 309, 1938.
- /84/ Thomson, W.: Phil. Mag. 42, 448, 1871.
- /85/ Halsey, G.: J. Chem. Phys. 16, 931, 1948.

- /86/ Boer, J. de: Cols. Research Soc., Proc. of the Symp., Vol. 10, 68, 1968
- /87/ Schneider, U.; Weiß, R.; Diederichs, U.: Ursachen und Auswirkungen der Entfestigung von Beton bei hoher Temperatur. Mitteilungsblatt für die amtliche Materialprüfung in Niedersachsen Nr. 18/19, S. 50 - 57, Clausthal, 1979.
- /88/ Rostasy, F.S.; Weiß, R.; Wiedemann, G.: Changes of pore structure of cement mortars due to temperature. Cem. Concr. Res. 10, pp. 157 - 164, 1980.
- /89/ Rostasy, F.S.; Schneider, U.; Wiedemann, G.: Behaviour of mortar and concrete at extremely low temperatures. Cem. Concr. Res. 9, pp. 365 - 376, 1979.
- /90/ Smolczyk, H.-G.; Romberg, H.: Der Einfluß der Nachbehandlung und der Lagerung auf die Nacherhärtung und Porenverteilung von Beton. Tonind.-Ztg. 100, Nr. 10, S. 349 - 357, Nr. 11, S. 381 - 390, 1976.
- /91/ Gal, S.: Die Methodik der Wasserdampf-Sorptionsmessungen. Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band XI, Springer Verlag Berlin 1967.
- /92/ Brdicka, R.: Grundlagen der physikalischen Chemie (Lehrbuch), Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969.
- /93/ Schneider, U.; Diederichs, U.; Rosenberger, W.; Weiß, R.: Hochtemperaturverhalten von Festbeton. Arbeitsbericht B3 des Sonderforschungsbereichs 148, Technische Universität Braunschweig, 1980.

DBBR: 276

23. Juli 1987

30-0196/001